

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Конопацкий Антон Сергеевич

Синтез и закономерности структурообразования гетерогенных материалов на основе наночастиц переходных металлов, их сплавов и оксидов на поверхности гексагонального BN для процессов окисления CO и гидрирования CO₂

2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Штанский Дмитрий Владимирович

Оглавление

Введение	7
Глава 1. Литературный обзор	19
1.1 Роль материала-носителя в гетерогенном термокатализе: материалы носителей и их функции	19
1.2 Гексагональный нитрид бора как материал-носитель	22
1.3 Подходы к оценке материала как носителя активной фазы	23
1.3.1 Одноатомные катализаторы	24
1.3.2. Однокомпонентные металлические активные фазы	25
1.3.3. Биметаллические активные фазы	28
1.3.4. Многокомпонентные (высокоэнтропийные) активные фазы	30
1.4. Взаимодействие h-BN с активной фазой	31
1.5. Окисление CO	34
1.5.1. Прикладное значение реакции	34
1.5.2. Прогресс и тенденции в катализе окисления CO	36
1.6 Гидрирование CO ₂	39
1.6.1. Каталитические системы гидрирования CO ₂	40
1.7 Заключение к главе	43
Глава 2. Материалы и методы	44
2.1. Материальная база и реактивы	44
2.1.1. Носители	44
2.1.2. Реактивы и газы	44
2.2. Обработка носителя	45
2.2.1. Высокоэнергетический шаровой размол	45
2.2.2. Вакуумный высокотемпературный отжиг	46
2.2.3. Окислительный отжиг	46
2.3. Синтез активной фазы	46
2.3.1. Полиольный синтез	46
2.3.2. Метод пропитки	48
2.3.3. Золь-гель синтез	49
2.4. Исследование структуры и состава	49
2.4.1. Рентгенофазовый анализ	49
2.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия	50
2.4.3. Сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ	50

2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	50
2.4.5. Инфракрасная спектроскопия	51
2.4.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния	51
2.4.7. Определение удельной поверхности и пористости.....	51
2.4.8. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	52
2.4.9. Термогравиметрический анализ.....	52
2.4.10. Магнитометрия	52
2.4.11. Компьютерное моделирование	52
2.5. Каталитические испытания и функциональные свойства	53
2.5.1. Каталитический реактор и общая методика испытаний.....	53
2.5.2 Активация катализаторов	53
2.5.3. Окисление CO	54
2.5.4. Гидрирование CO ₂	54
2.5.5. Паровой риформинг метанола.....	55
2.5.6. Температурно-программируемые методы	55
2.5.7. Расчёт каталитических характеристик	56
Глава 3. Наночастицы Ag на h-BN: полиольный синтез, структура и окисление CO/метанола.....	58
Постановка задачи	58
3.1 Влияние химического состояния поверхности носителя на структуру и свойства Ag/BN.....	58
3.1.1 Химическое состояние поверхности наночастиц h-BN.....	59
3.1.2 Структура гетерогенных материалов Ag/BN	61
3.1.3 Каталитическая активность и стабильность в окислении метанола	66
3.2 Влияние среды синтеза на структуру и содержание серебра в Ag/BN.....	69
3.2.1 Промежуточные продукты синтеза и роль ПЭГ	70
3.2.2 Влияние состава среды на структуру и содержание Ag.....	74
3.2.3 Каталитическая активность в окислении CO и влияние схемы активации.....	76
3.3 Механизм полиольного синтеза Ag/BN: роль ацетата серебра и морфологии носителя	79
3.3.1 Химические реакции в ходе синтеза: образование ацетата серебра	80
3.3.2 Изменения структуры при отжиге после синтеза	83
3.3.3 Влияние морфологии носителя на размер и распределение НЧ Ag	86
3.3.4 Влияние режима активации Ag/BN на каталитические свойства	89
3.4 Влияние структуры на каталитическая стабильность Ag/BN	92

3.4.1 Формирование активной фазы Ag и стабилизирующая способность носителя	93
3.4.2 Зависимость каталитической активности от содержания Ag	95
3.4.3 Каталитическая стабильность и связь снижения активности со структурой	97
Заключение по главе	101
Глава 4. Активные фазы различной природы на h-BN: структура и окисление CO	103
Постановка задачи	103
4.1 Влияние дефектной поверхности носителя и границы раздела Ag/MgO на структуру и свойства Ag/MgO/BN	103
4.1.1 Формирование дефектов и структура поверхности MgO/BN	104
4.1.2 Структура гетерогенных материалов Ag/MgO/BN	108
4.1.3 Каталитические свойства и роль границы раздела Ag/MgO	109
4.2 Влияние природы металла на характер взаимодействия с носителем: Au/BN и Pt/BN	112
4.2.1 Структура гетерогенных материалов Au/BN и Pt/BN	113
4.2.2 Каталитическая активность и роль носителя в окислении CO	115
4.3 Биметаллические катализаторы FePt/BN: синтез и влияние среды активации на каталитические свойства	117
4.3.1 Структура FePt/BN до и после термической активации	117
4.3.2 Химическое состояние поверхности FePt/BN после активации в He и H ₂	118
4.3.3 Каталитическая активность и влияние среды активации	120
4.4 Биметаллические катализаторы (Ni,Cu)/BN в паровом риформинге метанола	121
4.4.1 Структура и химическое состояние (Ni,Cu)/BN	122
4.4.2 Каталитическая активность в паровом риформинге метанола и окислении CO	124
4.5 Одноатомные катализаторы Pt/BNO	126
4.5.1 Структура и химическое состояние Pt/BNO	126
4.5.2 Каталитическая активность и удельная производительность в окислении CO	128
4.5.3 Стабильность одноатомных катализаторов Pt/BNO	130
Заключение по главе	131
Глава 5. Наночастицы FePt на h-BN: синтез, структура носителя и гидрирование CO ₂	133
Постановка задачи	133
5.1 Полиольный синтез наночастиц FePt и контроль соотношения Fe:Pt	133
5.2 Роль дефектной структуры h-BN на формирование и стабильность наночастиц FePt	137
5.2.1 Морфология микро- и наночастиц h-BN после окислительного отжига	138

5.2.2 Фазовый состав и колебательные спектры BN после отжига.....	141
5.2.3 Термогравиметрический анализ и изменения элементного состава.....	145
5.2.4 Химическое состояние поверхности по данным РФЭС.....	149
5.2.5 Стабильность наночастиц FePt на носителях с различной дефектной структурой	152
5.3 Каталитические свойства наночастиц FePt на поверхности микро- и наночастиц h-BN в гидрировании CO ₂	157
5.3.1 Структура и состав гетероструктурного материала FePt/BN	158
5.3.2 Каталитическая активность и стабильность в гидрировании CO ₂	160
5.3.3 Фазовый переход A1 → L1 ₀ при пониженной температуре	163
5.3.4 Роль носителя h-BN как резервуара водорода.....	165
5.4 Влияние h-BN на химическое упорядочение FePt при отжиге в водороде.....	169
5.4.1 Структура FePt/BN и её эволюция при отжиге	169
5.4.2 Изменение химических связей в FePt/BN в ходе отжига в водороде по данным in situ РФЭС	177
5.4.3 Фазовый переход в FePt и магнитные свойства как индикатор химического упорядочения	182
5.5 Роль h-BN и Pt в формировании и каталитических свойствах промотированных оксидных и биметаллических частиц	184
5.5.1 Влияние платины на морфологию и фазовый состав активной фазы.....	184
5.5.2 Термогравиметрический анализ процессов активации	190
5.5.3 Механизм стабилизации наночастиц FePt нанолитами h-BN по данным in situ ПЭМ.....	191
5.5.4 Реакционная способность и роль носителя h-BN	194
5.5.5 Селективность по CO и углеводородам в гидрировании CO ₂	196
Заключение по главе.....	200
Глава 6. Активные фазы различной природы на h-BN: синтез, структура и гидрирование CO ₂	203
Постановка задачи	203
6.1 Формирование дефектной структуры носителя и активной фазы в ходе шарового размола Fe/BN	203
6.1.1 Фазовые превращения в Fe/BN при шаровом размоле.....	204
6.1.2 Влияние активации на фазовый состав и селективность Fe/BN.....	205
6.2 Роль Ag в формировании активной фазы в слоистом гетероструктурном материале ферригидрит/BN.....	209

6.2.1 Влияние Ag на формирование активной фазы в гетерогенном слоистом материале ферригидрит/BN	209
6.2.2 Химическое состояние поверхности ферригидрит/BN	215
6.2.3 Активация и каталитические свойства в гидрировании CO ₂	217
6.2.4 Каталитическая стабильность и формирование карбидной фазы	226
6.3 Одноатомные катализаторы Fe/BN в гидрировании CO ₂	229
6.4 Влияние химического состояния поверхности носителя на гидрирование CO ₂ : Au/BN и Pt/BN.....	231
6.4.1 Адсорбция CO ₂ на поверхности гетероструктурных материалов Au/BN и Pt/BN	232
6.4.2 Структура Au/BN и Pt/BN на исходном и окисленном носителе	233
6.4.3 Каталитическая активность и влияние химического состояния поверхности h-BN	234
6.5 Влияние h-BN на активацию наночастиц высокоэнтропийных оксидов	236
6.5.1 Структура и фазовый состав высокоэнтропийного оксида	236
6.5.2 Каталитические свойства и инкубационный период ВЭО/BN.....	240
Заключение по главе.....	247
Заключение и выводы	249
Благодарности	251
Список сокращений и условных обозначений	252
Список литературы.....	255
Приложение 1.....	283
Приложение 2.....	287
Приложение 3.....	290
Приложение 4.....	291
Приложение 5.....	294
Приложение 6.....	295

Введение

Каталитические материалы представляют собой, как правило, многокомпонентные системы, в которых дисперсная активная фаза распределена на носителе. Свойства каталитических материалов определяются не только природой активного компонента, но и характером его взаимодействия с носителем. Носитель оказывает существенное влияние на формирование структуры активной фазы в процессе синтеза, определяя особенности ее распределения, диспергирования и взаимодействия с поверхностью. Эти особенности обуславливают формирование определенной структуры границ раздела и состояния активных центров, от которых зависят свойства каталитического материала.

Классические оксидные носители: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , а также углеродные материалы и цеолиты составляют основу большинства промышленных катализаторов и обеспечивают широкие возможности по управлению функциональными свойствами за счет развитую удельной поверхности и различных кислотно-основных центров. Вместе с тем поиск новых носителей с управляемым химическим состоянием поверхности и морфологией остаётся актуальной задачей, поскольку именно эти характеристики позволяют направленно влиять на структуру и стабильность активной фазы. Особый интерес в этом отношении представляют слоистые двумерные материалы, сочетающие высокую термическую и химическую стойкость с возможностью контроля дефектной структуры.

Гексагональный нитрид бора (h-BN) – структурный аналог графита, образованный чередующимися атомами бора и азота в sp^2 -гибридизованных слоях. Он обладает высокой термической и химической стабильностью и высокими механическими свойствами. Традиционно h-BN рассматривается как химически инертный материал, проявляющий ограниченное взаимодействие с наночастицами, декорирующими его поверхность. Согласно этим представлениям, в каталитических системах h-BN должен нести функцию пассивного носителя.

Вместе с тем химическое состояние поверхности и структура h-BN могут претерпевать существенные изменения, определяющие характер его взаимодействия с активной фазой. Так, к примеру, термическая обработка на воздухе приводит к формированию B–O связей и структур с кислородом, включая поверхностный B_2O_3 и промежуточные оксинитридные соединения BNO, что приводит к изменению химических свойств поверхности и взаимодействия с активным компонентом. Существенное влияние на структуру поверхности оказывает формирование дефектов, включая вакансии, поры и краевые участки, изменяющих локальное координационное окружение атомов бора и азота

и условия закрепления активной фазы. Механические свойства тонких слоев h-BN, в частности их способность к изгибу без разрушения, создают возможность формирования пространственно ограниченных структур и оболочек. Совокупность химического состояния поверхности, дефектной структуры и морфологии h-BN определяет совокупность структурных условий, при которых формируется и стабилизируется активная фаза. Установление степени, в которой химическое состояние поверхности и морфология h-BN определяют структуру и свойства каталитической системы, представляет собой важную задачу и требует систематического изучения.

В настоящей работе систематически исследуется влияние химического состояния поверхности, дефектной структуры и морфологических характеристик h-BN на формирование каталитических систем с активной фазой различного состава и дисперсности. Рассматривается их влияние на процессы синтеза и фазообразования активной фазы, ее распределение и закрепление на поверхности носителя, а также на формирование границ раздела и других структурных характеристик каталитической системы. Исследование проводится для широкого ряда активных фаз: от однокомпонентных металлических наночастиц до промотированных, биметаллических и многокомпонентных, включая высокоэнтропийные, систем, а также для систем с атомарной дисперсностью активного компонента. Сформированная структура каталитических систем рассматривается в связи с ее изменением в ходе каталитических процессов и влиянием на их протекание. В качестве модельных процессов окислительного и восстановительного характера исследуются окисление CO, представляющее интерес для процессов очистки газовых выбросов, и гидрирование CO₂, связанное с утилизацией диоксида углерода, а также некоторые другие связанные процессы. Такой подход позволяет установить взаимосвязь между химическим состоянием и структурными характеристиками h-BN, формированием активной фазы и функциональными свойствами каталитической системы в процессах различного типа.

Степень разработанности

Отличительной характеристикой h-BN признается его химическая инертность, проявляющаяся в устойчивости к действию кислот, расплавов металлов, неметаллических оксидных расплавов и солей, а также в отсутствии смачивания указанными средами. Также структура материала устойчива в атмосфере CO и в контакте с углеродом вплоть до 1800 °C, что выделяет h-BN среди других инертных керамик [1]. В то же время реакционная способность h-BN сильно зависит от содержания примесей, дефектной структуры и морфологии материала. Для более кристаллически совершенных микрочастиц BN

окисление становится заметным в интервале температур 1100–1200 °C, тогда как для частиц с менее кристаллически совершенной структурой уже при 800 °C [2]. Это показывает, что структура и дефектность значительно влияют на реакционную способность h-BN и следовательно возможность его взаимодействия с активной фазой.

В одной из первых работ, рассматривающих h-BN как новый перспективный тип носителей для активной фазы было показано, что Ba-Ru/BN-система проявляет более высокую активность по сравнению с известными катализаторами на основе углеродных носителей и, в отличие от последних, не дезактивируется в течение 3500 ч при 550 °C и 100 бар в процессе синтеза аммиака. Было выдвинуто предположение о том, что благодаря своей структуре h-BN, аналогичной структуре графена, способствует формированию частиц Ba-Ru с морфологией способствующей каталитическому процессу, но в отличие от графена, h-BN обладает более высокой стабильностью и не подвержен метанированию [3].

Низкая реакционная способность не ограничивает возможность рассматривать h-BN как перспективный носитель. Показано, что несмотря на отсутствие выраженного взаимодействия между h-BN и частицами Pt, последние сохраняют свой размер и металлическое состояние поверхности. На примере гидрирования кротонового альдегида установлено, что h-BN в составе катализатора Pt/BN позволяет управлять особенностями каталитического процесса. Это достигается благодаря базальным плоскостям h-BN которые не способствуют адсорбции C=O-конца молекулы кротонового альдегида и тем самым определяют направление гидрирования преимущественно по связи C=C [4].

Это свидетельствуют о перспективности h-BN в качестве носителя активной фазы, сочетающего высокую химическую и термическую устойчивость с возможностью формирования специфического взаимодействия с активным компонентом. Дальнейшее развитие этого направления связано с контролируемым изменением структуры и свойств h-BN при сохранении его устойчивости в условиях каталитического процесса. Основными инструментами такого управления являются формирование заданной дефектной структуры, контролируемое изменение химического состояния поверхности и управление морфологическими характеристиками материала. Их сочетание позволяет достичь необходимого взаимодействия h-BN с активной фазой за счет формирования структурных состояний поверхности, обеспечивающих ее закрепление и определяющих структуру каталитической системы при сохранении высокой стабильности носителя. До настоящего времени поведение каталитических систем на основе h-BN в восстановительных и окислительных процессах было изучено недостаточно. Это определяет актуальность и необходимость систематического исследования.

Цель работы

Целью работы является установление закономерностей и возможностей применения гексагонального нитрида бора в качестве универсального носителя активных фаз различной природы в окислительных и восстановительных каталитических процессах. Достижение указанной цели предполагает выявление механизмов влияния носителя, в том числе особенностей его дефектной структуры, морфологии и химического состояния поверхности на состав, структуру и свойства наночастиц на основе переходных металлов, их оксидов и сплавов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. установить закономерности влияния химического состояния поверхности h-BN на формирование и структуру активной фазы, включая определение роли поверхностных В–О-содержащих структур во взаимодействии носителя с металлическими и оксидными компонентами;
2. установить закономерности влияния дефектной структуры h-BN на формирование, распределение, фазовый состав и стабильность активной фазы;
3. установить закономерности влияния морфологии и дисперсности h-BN на структуру и стабильность активной фазы, включая определение закономерностей пространственного ограничения роста наночастиц и формирования структур типа «ядро–оболочка»;
4. установить взаимосвязь между структурой активной фазы, её взаимодействием с h-BN и каталитическими свойствами систем с активными фазами различной природы в окислительных и восстановительных процессах на примере реакций окисления CO, гидрирования CO₂ и связанных процессов.

Научная новизна

Проведено систематическое исследование h-BN в качестве носителя активных фаз различной природы (однокомпонентных, промотированных и биметаллических наночастиц, оксидных и одноатомных систем, многокомпонентных высокоэнтропийных оксидов) в окислительных и восстановительных каталитических процессах, позволившее установить закономерности влияния химического состояния поверхности, дефектной структуры и морфологических характеристик h-BN на формирование, структуру и стабильность активной фазы.

Установлено, что контролируемое окисление поверхности h-BN с формированием В₂О₃ и В–О-содержащих структур изменяет взаимодействие носителя с металлической Ag активной фазой. Оптимальное содержание оксидной фазы позволяет достичь более

высокой концентрации наночастиц Ag при сохранении их размера и сформировать новые границы раздела В–О–Ag, на которых обеспечивается адсорбция и активация молекулярного кислорода в реакции окисления СО. Контролируемое формирование дефектов в микрочастицах BN методом окислительного травления в сочетании с формированием на них наночастиц MgO обеспечивает каталитической системе Ag/MgO/BN повышенные каталитических свойства в реакции окисления СО. Показано, что формирование дефектной структуры h-BN определяет закрепление, распределение и стабильность металлических наночастиц.

Установлено влияние морфологии h-BN на формирование и стабильность активной фазы. Показано, что агломераты тонких изогнутых нанолистов пространственно ограничивают рост наночастиц Ag и FePt. Оборачивание нанолистов h-BN вокруг частиц активной фазы FePt приводит к формированию незамкнутых оболочек FePt@BN, что препятствует их спеканию. Экспериментально установлен процесс переноса водорода с наночастиц FePt в структуру h-BN. Показано, что этот процесс снижает температуру формирования химически упорядоченной фазы L1₀ в FePt.

Продемонстрирована перспективность h-BN и оксинитрида бора BNO в качестве носителей одноатомных катализаторов Pt/BNO и Fe/BN. Показана возможность формирования равномерно распределенных одиночных атомов активной фазы на поверхности h-BN без образования кристаллических фаз. Это позволило максимально эффективно задействовать активную фазу в каталитическом процессе.

Показано, что носитель в виде наночастиц h-BN замедляет активацию активной фазы в виде наночастиц высокоэнтропийного оксида (ВЭО) (CrMnFeCoNi)₃O₄. Восстановление наночастиц ВЭО на поверхности h-BN замедляется, в результате чего система ВЭО/BN проявляет выраженные каталитические свойства после длительного инкубационного периода.

Теоретическая и практическая значимость

Установлены закономерности взаимодействия h-BN с активными фазами различной природы и показано, что химическое состояние поверхности, дефектная структура и морфология носителя определяют процессы формирования, структурные превращения и функциональные свойства активной фазы в условиях каталитических реакций. Полученные результаты выявили роль h-BN в гетерогенном катализе в качестве компонента каталитической системы, непосредственно участвующей в формировании и изменении структуры активной фазы.

Разработаны способы получения носителя на основе гексагонального нитрида бора с заданными структурными характеристиками, включая получение нанокристаллического гексагонального нитрида бора и наноразмерного порошка гексагонального нитрида бора путём высокоэнергетического шарового размола, что обеспечивает управление дефектной структурой и морфологией поверхности носителя. На основе полученного носителя разработаны способы синтеза и термической обработки биметаллических каталитически активных наночастиц на поверхности гексагонального нитрида бора, а также способы получения гетерогенных наночастиц Ag/BN. Для процессов гидрирования углекислого газа разработаны способы синтеза и активации катализаторов на основе высокоэнтропийного оксида $(\text{CrFeCoNiMn})_3\text{O}_4$ как с носителем, так и без носителя.

Практическая значимость результатов работы также подтверждена актами производственных испытаний и внедрения, полученными от ООО «ТЕРМОКЕМ» и ООО «Фирма «Аэротест». В ООО «ТЕРМОКЕМ» разработанные катализаторы на носителе из гексагонального нитрида бора (Ag/BN, Pt/BN, FePt/BN) прошли опытно-технологическую апробацию в процессах дожига монооксида углерода. Испытания подтвердили низкотемпературную активность платиносодержащих систем, вследствие чего для внедрения в системы газоочистки выбраны катализаторы Pt/BN и FePt/BN как обеспечивающие полную конверсию CO при пониженных температурах и рациональном расходе благородных металлов. В ООО «Фирма «Аэротест» наночастицы активной фазы FePt апробированы в качестве покрытия чувствительного элемента термокаталитического газосигнализатора. Испытания подтвердили устойчивое детектирование горючих компонентов в пределах требований к средствам измерений. Предложенное техническое решение является альтернативой классическим покрытиям на основе палладия и обеспечивает работоспособность чувствительного элемента при сниженном содержании металлов платиновой группы. Это обусловило внедрение материала как экономичной альтернативы традиционным платино-палладиевым покрытиям.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой каталитических материалов для окисления CO и гидрирования CO₂, включая низкотемпературные катализаторы окисления CO, а также возможностью снижения расхода благородных металлов за счёт формирования одноатомных активных фаз. Показана возможность применения микро- и наночастиц h-BN и биметаллических фаз на основе недорогих металлов для получения каталитических систем с заданными структурными и функциональными характеристиками.

Результаты диссертационной работы использованы при подготовке учебных материалов онлайн-курса «Материаловедение в катализе», в том числе при рассмотрении

современных подходов к синтезу гетерогенных наноструктурных катализаторов, закономерностей формирования и стабилизации активной фазы на поверхности носителя, а также методов исследования их состава, структуры и свойств. В учебные материалы включены сведения о получении каталитических систем на основе наночастиц переходных металлов и их сплавов на поверхности гексагонального нитрида бора, особенностях взаимодействия активной фазы с поверхностью носителя и применении современных физико-химических методов их исследования. Полный список работ, объектов интеллектуальной собственности и актов внедрения приведен в Приложении 1.

Объекты интеллектуальной собственности (ноу-хау):

1. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилюк Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.
Способ синтеза и термической обработки биметаллических каталитически активных наночастиц на поверхности носителя на основе гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 05-774-2026 ОИС.
2. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилюк Д.В., Котякова К.Ю., Кутжанов М.К., Штанский Д.В. Способ получения наноразмерного порошка гексагонального нитрида бора путём высокоэнергетического шарового размола. Ноу-хау № 06-774-2026 ОИС.
3. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилюк Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.
Способ синтеза и активации катализаторов на основе высокоэнтропийного оксида $(\text{CrFeCoNiMn})_3\text{O}_4$ и гетероструктуры $(\text{CrFeCoNiMn})_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ для эффективного гидрирования углекислого газа. Ноу-хау № 07-774-2026 ОИС.
4. Волков И.Н., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Конопацкий А.С., Штанский Д.В.
Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/BN. Ноу-хау № 5-457-2022 ОИС.
5. Матвеев А.Т., Штанский Д.В., Ковальский А.М., Конопацкий А.С., Пермякова Е.С., Кортё Шакти Таня, Волков И.Н. Способ получения нанокристаллического гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 13-457-2019 ОИС.
6. Штанский Д.В., Матвеев А.Т., Ковальский А.М., Штейнман А.Э., Конопацкий А.С.
Способ получения наногибридных катализаторов BN/Ag. Ноу-хау № 14-457-2017 ОИС.

Акты внедрения и испытаний:

1. Акт внедрения результатов диссертационной работы в практическую деятельность ООО «ТЕРМОКЕМ» (Приложение 2).

2. Акт внедрения результатов диссертационной работы в практическую деятельность ООО «Фирма «Аэротест» (Приложение 3).
3. Акт испытаний результатов диссертационной работы в ООО «ТЕРМОКЕМ» (Приложение 4).
4. Акт испытаний результатов диссертационной работы в ООО «Фирма «Аэротест» (Приложение 5).
5. Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс НИТУ МИСИС (Приложение 6).

Методология и методы исследования

Гетероструктурные материалы получали полиольным методом, высокоэнергетическим шаровым размолом, пропиткой, и осаждением металлокомплексов с последующей термической обработкой (для одноатомных систем). В качестве носителей использовали наночастицы BN, полученные в результате плазмохимического синтеза и после высокоэнергетического шарового размола, микрочастицы BN и наночастицы оксинитрида бора BNO. Фазовый состав и кристаллическую структуру разработанных материалов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе *in situ*, просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, СПЭМ, HAADF-СПЭМ), в том числе *in situ*, с энергодисперсионным анализом и картированием (ЭДС), инфракрасной спектроскопии, в том числе диффузного отражения (ИК-ДО), спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, ВЖН), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), термогравиметрического анализа (ТГА), температурно-программируемого восстановления и окисления (ТПВ, ТПО), а также магнитометрии. Каталитические свойства оценивали в реакциях окисления CO, окисления метанола, гидрирования CO₂ и парового риформинга метанола. Экспериментальные результаты сопоставляли с данными квантово-химического моделирования.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности взаимодействия активной фазы Ag с окисленной поверхностью h-BN через границу раздела B–O–Ag, выступающую в качестве центров активации молекулярного кислорода, которые определяют каталитические свойства системы Ag/BN в окислении CO.
2. Механизм стабилизации наночастиц FePt тонкими слоями h-BN, заключающийся в формировании тонкими изогнутыми нанолитами h-BN незамкнутых оболочек FePt@BN, препятствующих спеканию частиц активной фазы и обеспечивающий им стабильно высокие каталитические свойства в гидрировании CO₂.
3. Механизм влияния h-BN на химическое упорядочение биметаллической фазы FePt, основанный на переносе и накоплении водорода в структуре носителя при взаимодействии с активной фазой, выражающийся в снижении температуры формирования упорядоченной фазы L1₀.
4. Закономерности формирования одиночных атомов Fe и Pt на h-BN и обусловленное этим повышение эффективности использования активного металла в реакциях окисления CO и гидрирования CO₂.
5. Закономерности взаимодействия h-BN с активными фазами различной природы в окислительных и восстановительных процессах, определяющие их дисперсность, фазовое состояние и каталитические свойства.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, их согласованностью и воспроизводимостью экспериментальных данных. Значительная часть структурных, микроскопических и спектроскопических исследований, включая измерения *in situ*, выполнена на современном прецизионном оборудовании в НИТУ «МИСИС» (Москва, Россия), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия), Университете Кана – Нормандия (UNICAEN, Кан, Франция) и Международной иберийской нанотехнологической лаборатории (INL, Брага, Португалия). Результаты работы прошли экспертизу в рецензируемых научных журналах и обсуждались на российских и международных конференциях.

Основные результаты диссертационной работы представлены на 17 международных и всероссийских конференциях в виде устных докладов: 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Рим, Италия, 2018; XV

Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 2018; IV Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 2018; French Conference on Catalysis (FCCat), Франция, 2019; 2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering, Авейру, Португалия, 2019; Advanced Nanomaterials (ANM), Авейру, Португалия, 2019; Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2021», Москва, 2021; VIII Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2021), Екатеринбург, 2021; XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 2021; IX Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург, 2022; X Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург, 2023; 7th International Conference on Materials Design and Applications (ICMDA), Токио, Япония, 2024; XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2024; XI Международная молодёжная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург, 2024; 3rd Annual Nanoseries Conference, Лиссабон, Португалия, 2024; VII Международная школа-конференция «Advanced Multicomponent (High-Entropy) Materials», Белгород, 2025; Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Минск, Беларусь, 2026.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 19 статей и 1 обзор в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus и входящих в список ВАК.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении синтеза гетероструктурных материалов на основе гексагонального нитрида бора, выборе методов исследования и планировании экспериментов, включая исследования *in situ*, разработке подходов к обработке и интерпретации данных физико-химических методов, построении корреляций между структурой активной фазы и данными каталитической активности, анализе научной литературы и оформлении результатов в виде публикаций. Все основные результаты,

приведённые в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в кандидатской диссертации И.Н. Волкова «Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора» (2022 г.) и выпускной магистерской квалификационной работе В.В. Калининой «Структура и свойства гетерогенных наночастиц на основе h-BN и Fe для медицинского применения» (2021 г.), выполненных при участии диссертанта.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 295 страниц, включая 161 рисунок, 6 таблиц и 6 приложений. Список литературы содержит 288 наименований.

Связь с выполненными научно-исследовательскими работами

Работа выполнена в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» в рамках научно-исследовательских работ, поддержанных рядом российских и международных проектов.

Под руководством автора выполнены проекты: «Novel Catalysts Based on Advanced 2D Layered Materials for CO₂ Utilisation» (программа Horizon 2020, стипендия Marie Skłodowska-Curie, грант № 101034329, 2023–2025 гг.); «Разработка гетерогенных наноструктурных материалов Fe(Pt, Ag)/BN для переработки углекислого газа» (грант РНФ № 20-79-10286 Президентской программы исследовательских проектов «Проведение исследований научными группами под руководством молодых учёных», 2020–2023 гг., с продлением № 20-79-10286-П, 2023–2025 гг.); «Новые гибридные наноматериалы для гетерогенного катализа» (грант НИТУ «МИСиС» для поддержки научных исследований под руководством ведущих учёных, 2020 г.).

В качестве исполнителя автор участвовал в проектах: «Композиты и гетероструктуры на основе BN для высокоэффективных фотокатализаторов и фотодетекторов» (грант РНФ № 21-49-00039, 2021–2023 гг.); «Ион-имплантированные двумерные материалы для одноцентрового катализа» (грант РФФИ № 20-52-76018, программа ERA.Net RUS Plus, 2020–2022 гг.); «Двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXenes) и гетерогенные наноструктуры на основе BN для улучшения качества жизни» (субсидия НИТУ «МИСиС» по программе повышения конкурентоспособности, 2018–2020 гг.); «Разработка научных основ и технологических подходов формирования

наноструктурированных покрытий нитрида бора при взаимодействии боратов щелочных металлов с удалённой азот-водородной плазмой атмосферного давления» (грант РФФИ, 2018–2019 гг.); «Гибридные металлокерамические наноматериалы для перспективных катализаторов» (субсидия НИТУ «МИСиС», 2016–2017 гг.); «Разработка теоретических и экспериментальных основ получения металломатричных композиционных материалов, упрочнённых наноструктурами» (государственное задание, 2023–2027 гг.).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Роль материала-носителя в гетерогенном термокатализе: материалы носителей и их функции

Гетерогенный катализатор в общем случае представляет собой каталитически активную фазу, распределённую по поверхности материала-носителя. Хотя определяющий вклад в скорость и селективность целевой реакции вносит активная фаза, свойства носителя оказываются не менее значимыми как на стадии синтеза материала, так и в ходе последующих каталитических превращений [5]. В подобных гетероструктурах активная фаза должна быть равномерно диспергирована по поверхности подходящего носителя: это обеспечивает устойчивость каталитических наночастиц к спеканию, оптимизирует их работу и минимизирует расход активного компонента, снижая тем самым общую стоимость катализатора [6]. Именно необходимость сочетать высокую дисперсность активной фазы с её стабильностью в реакционных условиях выводит выбор носителя в число ключевых материаловедческих вопросов при разработке катализаторов [7].

Требования, предъявляемые к материалу-носителю, вытекают из условий его эксплуатации. Носитель должен обладать развитой удельной поверхностью, химической и термической стабильностью, а также надлежащими механическими свойствами, чтобы сохранять целостность структуры и удерживать активную фазу в диспергированном состоянии на протяжении длительной работы при повышенных температурах [8]. Развитая пористость носителя способствует высокой дисперсности каталитических наночастиц и вносит существенный вклад в повышение каталитической активности. Отсутствие любого из этих свойств ограничивает область применения материала: недостаточная стабильность носителя ведёт к его деградации в реакционной среде, а низкая удельная поверхность не позволяет достичь требуемого распределения активной фазы [9].

Классический круг носителей активной фазы составляют оксиды и иные тугоплавкие керамические материалы. Наиболее универсальными и широко применяемыми являются оксиды титана (TiO_2) и алюминия (Al_2O_3), чему способствуют их высокая химическая стабильность и низкая стоимость [10–12]. Помимо них в качестве носителей каталитически активных частиц традиционно используют ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , SiO_2 , смешанные оксиды и цеолиты, а также ряд неоксидных материалов: детонационные наноалмазы, активированный уголь, углеродные нанотрубки [13–16]. Выбор конкретного носителя определяется природой активной фазы и физико-химическими особенностями целевого процесса.

Хотя главное назначение носителя состоит в диспергировании каталитически активных наночастиц, его роль не сводится только к этой функции: носитель способен вносить значительный вклад в каталитические свойства материала. Этот вклад реализуется через несколько взаимосвязанных эффектов. Во-первых, на границе раздела «активная фаза–носитель» происходит перераспределение электронной плотности, изменяющее электронное состояние активных центров [17]. Во-вторых, между металлической активной фазой и оксидным носителем может возникать сильное взаимодействие металл–носитель (SMSI-эффект), проявляющееся в миграции оксидных слоёв подложки на поверхность каталитических частиц. Образующиеся при этом новые границы раздела сами способны выступать в качестве активных центров реакции [18,19]. В-третьих, взаимодействие носителя с активной фазой может приводить к образованию новых фаз, служащих активными центрами, а поверхностные дефекты носителя способны снижать средний размер наночастиц активной фазы и повышать активность и селективность материала [20]. Таким образом, носитель одновременно выполняет функции стабилизатора дисперсного состояния активной фазы, а также участвует в формировании активных центров.

Понимание природы активных центров на поверхности катализатора является фундаментальным аспектом разработки каталитических материалов: именно эти центры определяют активность, стабильность в реакционных условиях и селективность по целевым продуктам [21,22]. С этой точки зрения носитель представляет собой один из инструментов управления ансамблем активных центров наряду с составом и морфологией самой активной фазы. Например, при получении частиц Au методом пропитки оксидных носителей в растворе HAuCl_4 размер частиц регулируется в основном на этапе выбора концентрации и режима прокаливания. Было показано, что частицы Au размером более 30 нм проявляют низкую активность в окислительных процессах, что связывают со слабым взаимодействием AuCl_4^- с поверхностью оксида и присутствием хлора, способствующим укрупнению частиц и блокированию активных центров. Управление этим процессом возможно путем изменения режима осаждения или выбора более подходящего материала носителя. На TiO_2 , например, наблюдается ускоренная агломерация частиц Au, тогда как на SiO_2 и Al_2O_3 частицы сохраняют стабильность. Таким образом, даже при одинаковом активном металле изменение носителя и условий его взаимодействия с прекурсором приводит к принципиально разному состоянию активной фазы [23]. Выбор метода синтеза катализатора во многом диктуется физико-химической природой носителя: его удельной поверхностью, кислотно-основными свойствами поверхности, возможными фазовыми превращениями и наличием дефектов [24,25].

Перенос заряда реализуется непосредственно в ходе активации и каталитической реакции и определяется электронным и химическим состоянием границы раздела «активная фаза–носитель». Носитель способен обеспечивать перенос электронов к металлическим частицам и от них, а также влиять на кислотность или основность катализатора. Классическим примером такого влияния служит сильное взаимодействие металл–носитель (SMSI), введённое для объяснения аномальных хемосорбционных свойств благородных металлов на TiO_2 : при восстановлении элементы поверхности носителя мигрируют на поверхность металлических частиц, частично инкапсулируя их [26]. Установлено, что миграция оксидов на поверхность переходных металлов в ходе реакции изменяет их каталитическую активность и селективность аналогично тому, как это происходит при переносе части носителя на активную фазу в ходе приготовления катализатора [27]. Механизм такого влияния связывают с образованием высокоактивных центров на границе раздела металл–оксид: катионы по периметру оксидных фрагментов, активируют молекулу реагента за счёт взаимодействия льюисовского кислотного-основного типа [28,29].

Особенно наглядно роль носителя проявляется в реакции окисления CO , где способность носителя участвовать в трансфере кислорода делит оксидные материалы на два класса. На восстанавливаемых оксидах переходных металлов (Fe_2O_3 , CeO_2 , NiO_x , CoO_x , TiO_2) активность в реакциях окисления оказывается на порядок выше, чем на невозстанавливаемых (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO), а размер частиц активной фазы может иметь в данном случае меньшее значение [30,31]. Повышенную активность восстанавливаемых носителей связывают с поставкой кислорода из решётки носителя по механизму Марса–ван Кревелена: адсорбированный вблизи границы раздела CO связывается с кислородом в решетке носителя, оставляя кислородную вакансию, которая затем заполняется при диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода. Образование вакансии компенсируется восстановлением катионов носителя (например, Ti^{4+} до Ti^{3+}), невозможным на невозстанавливаемых оксидах [31]. Напротив, на невозстанавливаемых носителях активность в окислении CO критически зависит от размера частиц активной фазы, и высокая активность достигается только для малых (менее 2 нм) частиц [32]. Способность носителя запасать и высвободить кислород, наличие в нём вакансий по кислороду и способность катионов к восстановлению оказываются, таким образом, самостоятельными факторами, определяющими каталитические свойства.

Помимо электронных и окислительно-восстановительных эффектов, носитель влияет на функциональные свойства катализатора путем изменения морфологии активной фазы. Для этого разрабатываются методики по контролю структуры и свойств материала носителя, включая его пористость и способность инкапсулировать активную фазу [33]. Так

пористость мезопористых носителей оказывает значительное влияние на свойства системы в целом в процессе Фишера-Тропша. Было показано, что селективность по метану на частицах кобальта, локализованных в порах подложки снижается с 30 до 15% при увеличении размера пор от 20 до 100 Å [34].

Важно подчеркнуть, что подавляющее большинство перечисленных закономерностей установлено для классических носителей, среди которых преобладают оксиды. Между тем требованиям, предъявляемым к материалу-носителю, развитой удельной поверхности, химической и термической стабильности, надлежащим механическим свойствам удовлетворяет и ряд менее изученных слоистых материалов. Поэтому наряду с традиционными оксидами всё большее внимание привлекают новые классы носителей, в частности слоистые материалы: гексагональный нитрид бора (h-BN), дисульфид молибдена (MoS_2) и графен [28]. Особенности взаимодействия слоистых материалов с активной фазой могут приводить к новым эффектам и к настоящему времени изучены сравнительно мало. Так каталитическая активность MoS_2 может определяться состоянием их краёв и вакансий, которое изменяется непосредственно в ходе реакции. Для промотированного MoS_2 активные центры локализованы преимущественно на краях частиц, в атмосфере H_2 их состояние определяется обратимой миграцией серы между слоями, сопровождающейся образованием вакансий по сере [35]. Этот пример указывает на важную роль краевых дефектов и вакансий при формировании активных центров в слоистых материалах.

1.2 Гексагональный нитрид бора как материал-носитель

Гексагональный нитрид бора представляет собой слоистый материал, изоструктурный графиту: атомы бора и азота образуют планарную гексагональную решётку, а связь B–N носит полярный ковалентный характер вследствие разницы электроотрицательностей бора и азота [36]. Именно эта полярность отличает h-BN от изоструктурного графена и определяет специфику адсорбции атомов и молекул на его поверхности. Слои удерживаются между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что позволяет получать материал в широком наборе морфологий: от объёмных микрочастиц до нанолистов, нанотрубок с высокой удельной поверхностью [37].

Практическую ценность h-BN как материала для работы в жёстких условиях каталитических процессов определяет сочетание его физико-химических свойств: высокая химическая инертность, стойкость к окислению и высокие механические свойства [38]. Для наночастиц h-BN установлены стойкость к окислению до 900 °C и высокая прочность на растяжение (около 60 ГПа) [39]. Стойкость к окислению зависит от структуры материала и

размерности: атомарно тонкий монослой h-BN сохраняет устойчивость на воздухе вплоть до 850 °C [40]. При этом результаты компьютерного моделирования указывают на возможность повышения окислительной устойчивости вплоть до температур в 1400 °C в зависимости от концентрации дефектов в h-BN. Этот результат основывается на предположении об отсутствии диссоциации кислорода за счет его удержания на поверхности в пероксидной форме [41]. Приведённые характеристики отвечают базовым требованиям к материалу-носителю: развитой поверхности, химической и термической стабильности, механическим свойствам.

Ключевую роль в поведении h-BN играет его дефектная структура. Тип и концентрация дефектов определяют реакционную способность h-BN. Расположение кислорода в окружении трёх атомов бора может приводить к растяжению и возможному разрыву связи B–N [42]. Дефекты могут выступать также центрами закрепления активной фазы: показано, что атомы металла взаимодействуют с дефектами поверхности h-BN, что препятствует их агрегации, а края наночастиц h-BN определяют характер осаждения наночастиц Pt [43]. Дефектность можно целенаправленно контролировать методами предварительной обработки порошка носителя: окислительным отжигом, химическим травлением, обработкой в кислородной плазме или высокоэнергетическим шаровым размолотом, причём процесс окислительного травления заметно ускоряется в присутствии нанесённых металлов и оксидов [44–46].

Совокупность перечисленных свойств делает h-BN перспективным носителем активной фазы. Слоистая структура обеспечивает возможность достижения высокой удельной поверхности путем эксфолиации порошка, что определяет характер осаждения металлических наночастиц на поверхности [47], дефекты решётки выполняют функции центров закрепления и снижают склонность частиц к агрегации, а стойкость к окислению и термическая стабильность позволяют катализатору на основе h-BN сохранять структуру в окислительных средах при повышенных температурах.

1.3 Подходы к оценке материала как носителя активной фазы

Вопрос о возможности применения нового материала или модификации известного материала в качестве носителя активной фазы допускает разные подходы. Первый состоит в подборе специфического носителя под конкретную активную фазу с последующей детальной оптимизацией их сочетания. Такой подход продуктивен для хорошо изученных носителей, по которым накоплена обширная экспериментальная и теоретическая база: их взаимодействие с типичными активными фазами известно в деталях, что позволяет точно подбирать пару носитель–активная фаза под требования конкретного процесса.

Для нового носителя, база данных по которому ещё не сформирована, более целесообразным может быть второй подход: систематическое изучение особенностей взаимодействия носителя с максимально широким спектром типов активной фазы. Такой подход дает преимущества для установления общих закономерностей поведения носителя, определяющих возможность его применения к широкому спектру активных фаз. Оценка ведётся по типам активной фазы в порядке возрастания их структурной сложности: от однокомпонентных металлических частиц к промотированным, далее к биметаллическим и, наконец, к многокомпонентным высокоэнтропийным системам. Каждый последующий тип расширяет набор возможных состояний активной фазы и, соответственно, спектр её взаимодействий с носителем.

1.3.1 Одноатомные катализаторы

Предельным случаем диспергирования активной фазы выступают одноатомные катализаторы, в которых активный компонент присутствует на поверхности носителя в виде изолированных атомов [48]. Концепция одноатомных катализаторов получила развитие с разработкой системы с Pt/FeO_x. Катализатор с атомно-дисперсной Pt сохранял исходную активность в реакции окисления CO в восстановительной среде (PROX) при объёмной скорости $2,1 \times 10^6 \text{ мл} \cdot \text{г}_{\text{Pt}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$: при 80 °C конверсия CO и селективность по CO₂ не изменялись в течение 1000 мин. При увеличении объёмной скорости до $1,1 \times 10^7 \text{ мл} \cdot \text{г}_{\text{Pt}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ конверсия CO начинала снижаться примерно через 300 мин, одновременно с ростом селективности по CO₂. При этом обработка катализатора в потоке He при 200 °C в течение 30 мин полностью восстанавливала исходную активность [49]. В отличие от традиционных катализаторов, где в реакции участвует только часть атомов металла, атомарная дисперсность обеспечивает теоретическую степень использования металла до 100 %, максимальную удельную поверхность и специфическое электронное строение с управляемым координационным окружением.

Практическое применение одноатомных катализаторов ограничивается двумя связанными обстоятельствами. Во-первых, из-за ограниченной поверхности носителя и высокой свободной энергии изолированных атомов достижение содержания металла выше 1 масс. % оказывается затруднительным, вследствие чего абсолютная производительность одноатомных систем нередко уступает производительности наночастиц, несмотря на более высокую удельную активность. Во-вторых, высокая свободная энергия изолированных атомов обуславливает их склонность к агрегации в ходе синтеза и реакции [50]. Преодоление этих ограничений достигается управлением тремя характеристиками

носителя: его химической природой, дефектной структурой и координационным окружением закреплённых атомов.

Химическая природа поверхности носителя определяет способность удерживать изолированные атомы и контролировать их каталитическое поведение. Элементы с высокой электроотрицательностью на поверхности носителя (кислород, азот, сера) и вакансии, выступающие в роли координационно ненасыщенных центров, способствуют стабилизации одиночных атомов. Существенна и восстанавливаемость носителя: для атомов Pt на восстанавливаемом Fe_2O_3 , восстанавливаемом ZnO и невосстанавливаемом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ установлено, что носители с большей восстанавливаемостью обеспечивают более высокую величину TOF в реакции окисления CO при 140–180 °C [51].

Дефекты носителя служат местами стабилизации изолированных атомов: вакансии, легирующие атомы и краевые дефекты закрепляют одиночные атомы за счёт химического сродства с соседними атомами носителя, усиливая взаимодействие металл–носитель и препятствуя агрегации [52]. Так, на азот-допированном углеродном носителе введение вакансии по углероду позволяет закрепить атом Pt с образованием центра Pt–C₃[53]. Допирование графена кислородом позволило осуществить на нем закрепление атомов Ni с образованием центров Ni–O₆. На графене без кислорода стабилизация была ограниченной и Ni быстро формировал кластеры и частицы [54]. Координационное окружение закреплённых атомов, оказывает определяющее влияние на электронное строение активных центров. Для системы Pt₁/Fe₂O₃ снижение координационного числа Pt–O сопровождается понижением степени окисления Pt и формированием новых активных центров таких как (Fe)_n–Pt₁–(O–Fe)_m, в ядре которого находится одиночный атом Pt [55].

Стоит отметить, что в реальных условиях эксплуатации активная фаза в виде отдельных атомов часто проявляет пониженную стабильность в течение длительных испытаний. Выдвинуто предположение о том, что каталитически активные частицы могут выступать в качестве предпочтительных центров сбора отдельных атомов. В рамках этого предположения такие частицы не являются еще одним активным центром катализатора, а скорее выступают в роли элемента структуры, понижающего каталитические свойства одноатомных катализаторов, приводящие к их деактивации [56].

1.3.2. Однокомпонентные металлические активные фазы

Распространенным типом активной фазы являются однокомпонентные металлические частицы. В реакции окисления CO, часто выступающей в качестве модельной реакции для оценки свойств новых материалов, применяют преимущественно благородные металлы: Pt, Pd, Au, Ru, Ag и Rh, среди которых наибольшую активность

демонстрируют системы на основе Pt и Au [57]. Эти материалы различаются по силе адсорбции реагентов: крупные частицы Au слабо адсорбируют CO, тогда как частицы Pt, напротив, склонны к сильному связыванию CO, что может мешать адсорбции и активации O₂ и подавлять каталитическую активность при температурах ниже 100 °C [58].

В сухой атмосфере реакция на большинстве благородных металлов протекает по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда через конкурентную адсорбцию CO и O₂ на активных центрах с образованием промежуточного соединения OOCO и последующей десорбцией CO₂. Для систем Pt/CeO₂ и Pt/Al₂O₃ было показано, что при высокой температуре адсорбция CO на поверхности Pt ослабевает по сравнению с низкотемпературным режимом, что облегчает адсорбцию и активацию O₂ и обеспечивает эффективное протекание реакции по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда [59].

Размер и дисперсность однокомпонентной металлической фазы выступают самостоятельными факторами её активности. Для наночастиц Rh с узким распределением по размерам установлено, что при снижении размера частиц с 11 до 2 нм кажущаяся энергия активации окисления CO уменьшается с 27,9 до 19,0 ккал·моль⁻¹, а величина TOF возрастает в пять раз [60]. Для Pt на CeO₂ показано, что снижение содержания платины повышает её дисперсность и увеличивает долю поверхностных кислород-связанных центров Ptδ⁺, что улучшает низкотемпературную активность окисления CO [61].

Введение допирующих добавок позволяет структуру и свойства частиц однокомпонентной фазы. Допирование вводит новые центры адсорбции, изменяет дисперсность активной фазы и её окислительно-восстановительные свойства. Так, допирование пористых нанопроволок Au/Al₂O₃ никелем создаёт новые кислородные вакансии, усиливает адсорбцию CO и повышает дисперсность наночастиц Au, обеспечивая полную конверсию CO уже при 20 °C [62]. Введение кобальта в прекурсор Pt/TiO₂ приводит к образованию платиновых субнанокластеров размером около 0,72 нм, препятствует агрегации частиц Pt и увеличивает число доступных активных центров [63]. Допирование ниобием катализатора Pt/Al₂O₃ изменяет восстанавливаемость и ослабляет конкурентную адсорбцию CO и O₂: система Pt(Nb)–Al₂O₃ достигает TOF 3,12 с⁻¹ при 180 °C, превосходя недопированный образец [64].

Изучение катализаторов, содержащих однокомпонентную активную фазу, позволяет более детально изучить ее вклад в свойства материала. При сопоставлении ряда благородных металлов, нанесённых на один тип носителя Ce_{0,875}Zr_{0,125}O₂, активность в окислении CO убывает в последовательности Pd > Au > Pt > Ag [65].

Активность палладиевой фазы в значительной мере определяется адсорбционной ёмкостью носителя по кислороду. Введение CeO₂ в катализатор Pd/Al₂O₃ снижает

температуру начала окисления СО приблизительно на 130 °С за счёт образования дефектов на границе Pd/Ce, способствующих активации СО и O₂ [66]. Так частицы активной фазы Pd были осаждены на различных носителях (CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂). Было показано, что наибольшую низкотемпературную активность обеспечивает CeO₂ благодаря высокой адсорбционной ёмкости по кислороду. При этом церий присутствует в виде пары Ce⁴⁺/Ce³⁺, облегчающей образование вакансий по кислороду и обратимую адсорбцию и высвобождение кислорода [67]. На носителях с обилием кислорода, встроенного в решетку, активность палладиевой фазы достигается при сверхнизком её содержании на поверхности оксида марганца. При содержании Pd 0,3 масс. % достигается 99 % конверсии СО уже при 16 °С [68].

В наноразмерном диапазоне частицы Au проявляют высокую активность при комнатной и более низких температурах в реакции окисления СО [69]. Размер частиц золота выступает определяющим фактором: частицы размером менее 5 нм сохраняют высокую активность в окислении СО при комнатной температуре, а склонность золота к укрупнению и потере активности подавляется закреплением на носителях с развитой поверхностью. В ряде случаев большую роль играет текстура носителя. Так для частиц золота на YPO₄ была показана зависимость активности от направления роста кристаллов носителя, а также их морфологии (нанопризмы, наностержни). Частицы Au, осажденные на YPO₄, имеющих морфологию наностержней, проявляет более высокую активность в окислении СО, предположительно вследствие сильного взаимодействия металл–носитель [70].

Активность частиц Ru тесно связана с окисленным состоянием их поверхности и размерами. Исследование поверхности монокристалла Ru методом РФЭС при давлениях, близких к атмосферному, показало, что ниже 190 °С поверхность остаётся преимущественно металлической и покрыта хемосорбированным кислородом и СО, что отвечает низкой скорости образования СО₂, тогда как при повышении температуры формируется тонкий слой оксида RuO₂, обеспечивающий высокую активность [71]. Уменьшение среднего размера частиц Ru приводит к росту их активности: для субнаноразмерных нанопроволок Ru диаметром около 1,6 нм на носителе TiO₂ полная конверсия СО достигается при 150 °С, что на 50 °С ниже, чем для более крупных наночастиц Ru на том же носителе [72].

Частицы Ag проявляют сочетание высокой стабильности и активности в окислении СО при комнатной температуре. Их свойства во многом определяются размером частиц и валентным состоянием (Ag⁰, Ag⁺). Для наночастиц Ag размером 1,5–4,4 нм с узким распределением по размерам, и высокой однородностью распределения по поверхности носителя SiO₂, установлена высокая активность и возможность достижения полной

конверсии СО при низких температурах. При этом наиболее благоприятным для реакции оказался диапазон размеров частиц 3–4 нм [73].

Отдельным фактором, влияющим на однокомпонентную металлическую фазу, выступает состав реакционной среды. Присутствие малых количеств воды нередко способствует окислению СО за счёт ослабления адсорбции СО и быстрой межфазной реакции СО с поверхностными гидроксильными группами, образующимися при диссоциации воды [74]. Для катализатора Pd/CeO₂/Al₂O₃ добавление 2,5 об. % воды в поток снижает температуру полной конверсии СО с 40 до 30 °С и повышает величину TOF с $23,60 \cdot 10^{-3}$ до $38,48 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [75]. Стоит отметить, что в ряде систем вода конкурирует с СО за адсорбцию или повышает барьер диссоциации промежуточных соединений, снижая скорость окисления СО.

1.3.3. Биметаллические активные фазы

По степени взаимного распределения атомов двух металлов различают два типа двухкомпонентных систем: сплавы и интерметаллиды, а также гетероструктуры и структуры типа ядро–оболочка [76]. Для сплавов важным параметром является взаимодействие компонентов и их соотношение. По мере изменения химического состава от чистой платины к чистому родию наблюдается нелинейный рост активности. Производительность родия до 20 раз выше, чем платины. Для биметаллических систем наблюдается активность ниже расчетной и, например, катализатор с содержанием Rh:Pt 1:1 показывает активность ближе к чистой платине, что связано с ее сегрегацией на поверхности частиц [77].

Для гетерогенных двухкомпонентных систем введение второго металла модифицирует активную фазу по ряду параметров. Так могут наблюдаться изменения в размере и строении частиц, например, при формировании оболочек. В таком случае второй металл может изолировать атомы первого металла, ограничивая адсорбцию реагентов и тем самым управляя селективностью. Изменения в распределении электронной плотности оказывают прямое влияние на энергию адсорбции реагентов. Так, для частиц Pd-In было показано, что структура биметаллической фазы обратимо перестраивается под действием реакционной среды. Термическая обработка в окислительных и восстановительных средах может вызывать как сегрегацию компонентов, так и формирование более однородной структуры [78]. Это подтверждает, что состояние сплава определяется не только его составом, но и предысторией обработки в конкретной атмосфере.

Синергетический эффект между двумя компонентами реализуется при участии обоих металлов в связывании промежуточных соединений и достигается при образовании

т.н. бифункциональных активных центров. Стабилизирующий эффект проявляется в подавлении агломерации частиц и предотвращении чрезмерного восстановления/окисления активных центров [79].

Каталитические свойства биметаллической фазы зависят также и от ее взаимодействия с носителем. Для наночастиц сплава Au–Pd, нанесённых на макропористый CeO₂, показан рост адсорбции и снижение энергии активации молекулярного кислорода за счет взаимодействия между наночастицами сплава и носителем. Это отражается в росте активности в окислении трихлорэтилена и устойчивости к отравлению хлором. Наиболее выражено это взаимодействие наблюдалось для состава 2,85AuPd_{1,87}/CeO₂ (общая загрузка металлов 2,85 масс.%, мольное соотношение Pd/Au = 1,87), который показал 90% конверсии трихлорэтилена при 415 °C, самую низкую энергию активации (33 кДж/моль) и высокую стабильность [80].

Природа носителя способна определять характер закрепления биметаллической фазы. При нанесении структур ядро–оболочка Pd@CeO₂ на оксид алюминия разность свойств гидрофобной активной фазы гидрофильной поверхности носителя приводило к агломерации и необратимой деактивации активных частиц. Модификация поверхности Al₂O₃ соединениями на основе SiO₂ привело к росту гидрофобности поверхности носителя, что обеспечило закрепление структур Pd@CeO₂ без деактивации. Материал проявлял стабильность при прокаливании при 850 °C и демонстрировал 100% конверсии CO [81].

Кислотность и окислительно-восстановительные свойства носителя предоставляют дополнительные возможности управления биметаллической фазой. Взаимодействие носителя с биметаллической фазой может проявляться в переносе электронов от носителя к активной фазе: для наночастиц PtW и PtMo на γ -Al₂O₃ показано, что электроны переносятся от кластеров WO_x или MoO_x к платине, повышая её электроотрицательность и облегчая активацию кислорода в окислении бензола [82].

Для наночастиц Au–Cu на γ -Al₂O₃ в реакции изотопного обмена H₂ + D₂ показано, что медь не проявляет каталитической активности, тогда как введение Cu повышает удельную активность золота в 4–22 раза [83]. При близком размере частиц (3–10 нм) это связывают с лигандным эффектом: перенос электронной плотности от Cu к более электроотрицательному Au приводит к формированию электронно неоднородной поверхности и изменяет адсорбционные свойства металла. Зависимость активности от состава немонотонна: максимум наблюдается при соотношении Au = 50:50, тогда как дальнейшее увеличение содержания Au активности не повышает. Это связывают с поверхностной сегрегацией Au и формированием структуры ядро–оболочка. При

сплошном покрытии поверхности золотом электронная неоднородность, с которой связывают повышение активности, исчезает.

Отдельным проявлением взаимодействия биметаллической фазы с носителем служит его влияние на фазовое состояние сплава. Биметаллические частицы платиновой группы, в частности FePt, способны находиться как в химически разупорядоченной фазе A1, так и в химически упорядоченной фазе L1₀ с чередованием плоскостей Fe и Pt, что отражается на адсорбционных и каталитических свойствах активной фазы [84,85]. Поскольку упорядочение достигается термической активацией, а носитель определяет устойчивость частиц к укрупнению при отжиге, способность носителя удерживать частицы сплава в диспергированном состоянии оказывается условием формирования упорядоченной активной фазы без её деактивации.

1.3.4. Многокомпонентные (высокоэнтропийные) активные фазы

В качестве многокомпонентных активных фаз большое внимание привлекают высокоэнтропийные материалы: оксиды и сплавы. Такие оксиды содержат пять и более катионов металлов, в близких к эквимоллярным долях, что повышает энтропию смешения (обычно $\Delta S_{см} > 1,5R$, где R – газовая постоянная) и понижает свободную энергию системы, стабилизируя однофазное состояние [86,87]. Высокая конфигурационная энтропия обеспечивает многокомпонентной фазе богатое разнообразие активных центров и стабильность решётки, недостижимые для одно- и двухкомпонентных систем [88].

Для высокоэнтропийных материалов выделяют несколько основных эффектов, определяющих их свойства [89,90]. К главным из них относят т.н. эффект искажения решётки, состоящий в отклонениях параметров решетки и ее углов от усреднённой структуры вследствие различий в размерах и характере связывания катионов. Это повышает внутреннюю энергию системы и изменяет локальное координационное окружение, порождая поля деформаций. Следствием этого эффекта является эффект замедленной самодиффузии, обусловленный разнообразием локальных атомных окружений с повышенными барьерами диффузионной миграции, что повышает устойчивость фазы к спеканию [91].

Применение многокомпонентных материалов в катализе привлекает повышенное внимание. Была разработана методика получения сплавов FeCoNiCu с добавками Cr, Mn, La, Ce с применением метода самовоспламеняющегося синтеза (СВС). Полученные системы, в которых преобладал никель, обеспечивают гидрирование CO₂ до метана с почти 100 % конверсией при 250–350 °С и атмосферном давлении. В то же время системы на

основе кобальта при давлении 1–2 МПа позволяют получать более 35 % этана, пропана и бутанов, включая пропилен и бутадиен [92].

В отличие от рассмотренных ранее типов активной фазы, высокоэнтروпийный оксид способен проявлять высокую активность без нанесения на носитель, а роль носителя в таких системах оказывается неоднозначной. Так, твёрдый раствор со структурой типа каменной соли, объединяющий Pt, Ni, Mg, Cu, Zn и Co в единой решётке, достигает полной конверсии CO вблизи комнатной температуры и сохраняет активность после прокаливания при 900 °C [93]. Высокая конфигурационная энтропия удерживает однородный твёрдый раствор и предотвращает распад на менее активные бинарные оксиды. Высокоэнтропийный оксид состава $(\text{CeLaMnNdZr})\text{O}_{2-y}$ проявляет высокую активность в окислении CO без благородных металлов, сохраняя однофазную структуру в высокотемпературных условиях. Так система CeLaMnNdZr без носителя показывает полную конверсию CO при температуре менее 300 °C и высокую структурную стабильность [94]. Тем самым активная фаза в виде многокомпонентного материала частично выполняет функции, характерные в классических системах для носителя: стабилизацию дисперсного состояния и активацию кислорода.

Внимание привлекает характер взаимодействия активной фазы на основе высокоэнтропийных частиц с восстановительной средой в гидрировании CO_2 , где высокие температуры и окислительно-восстановительное циклирование могут приводить к падению свойств классических систем. Для модельной системы $\text{Zr}_{0,5}(\text{NiFeCuMnCo})_{0,5}\text{O}_x$ установлено, что под действием водорода медь и другие металлы выделяются из высокоэнтропийной матрицы, а при переходе к окислительным условиям вновь растворяются в ней. Такое обратимое выделение и растворение поддерживает доступность активных центров и замедляет их отравление, вследствие чего конверсия CO_2 практически не меняется после многих окислительно-восстановительных циклов. Длительные непрерывные испытания показывают, что конверсия около 30-35% остается неизменной в течение 500 ч [95]. В этом случае высокоэнтропийная система выступает матрицей–носителем активных центров, формирующихся на ее основе.

1.4. Взаимодействие h-BN с активной фазой

Долгое время h-BN не представлял достаточного интереса для применения в катализе из-за представлений о его химической инертности: атомарно гладкие плоскости, лишённые оборванных связей, не проявляют выраженного взаимодействия с частицами активной фазы, что ведёт к недостаточной ее стабилизации [95,96]. Развитие методов синтеза наноматериалов на основе h-BN изменило эту картину: обнаружено, что граница раздела металл/h-BN способна закреплять и модифицировать активную фазу подобно

классическим оксидным носителям. Взаимодействие активной фазы с h-BN реализуется по трём различным механизмам: закрепление частиц на дефектах и краях с проявлением эффекта взаимодействия металл–носитель, инкапсулирование частиц оксидом бора при окислительном травлении носителя, а также формирование тонких слоев h-BN на поверхности частиц активной фазы [97,98].

Первые попытки применения h-BN как носителя относились к реакциям полного окисления углеводородов: летучих органических соединений, бензола, пропана и метана, где материал показал ряд преимуществ перед традиционными γ -Al₂O₃, SiO₂ и активированным углём [99]. Высокая теплопроводность внутри базального слоя h-BN (более 300 Вт·м⁻¹·К⁻¹ против 23 Вт·м⁻¹·К⁻¹ у Al₂O₃) препятствует образованию локальных перегревов и спеканию активной фазы, гидрофобность поверхности облегчает десорбцию промежуточных продуктов, что может иметь положительное значение для производительности системы, а химическая инертность к высоким температурам обеспечивает стабильную работу в жёстких условиях [100].

Слабость связывания бездефектных плоскостей h-BN с активной фазой проявляется двояко. Так было показано, что платина связывается с поверхностью h-BN слабее, чем с Al₂O₃, и потому сохраняется в более восстановленном состоянии, поставляя более подвижный кислород для реакций окисления [101]. В то же время слабое взаимодействие носителя с частицами активной фазы может негативно сказаться на стабильности последних. Наночастицы Pt преимущественно осаждаются на краях h-BN при низком содержании (менее 2 масс. %) и только затем занимают базальные плоскости, причём частицы на краях обладают более высокой температурой восстановления и большей активностью в окислении пропана вследствие более сильного взаимодействия с краевыми дефектами [102].

Управление плотностью дефектов носителя позволяет регулировать взаимодействие металл/h-BN. Для катализаторов Fe/BN с различным содержанием дефектов В–О в процессе Фишера–Тропша показано, что температура восстановления нанесённых наночастиц железа растёт с плотностью дефектов В–О, отражая усиление взаимодействия активной фазы с носителем [103]. Дефектные наноленты h-BN обеспечивают достаточную стабилизацию частиц активной фазы: наночастицы Ni, диспергированные в дефектах нанолент, сохраняют стабильность в паровой конверсии метана углекислым газом, демонстрируют малую склонность к спеканию, тогда как никель на бездефектном h-BN быстро теряет удельную поверхность [104]. Дефекты структуры h-BN, допированные углеродом, способны стабилизировать не только наночастицы, но и одиночные атомы.

Было показано, что отдельные атомы Au и Ag закрепляются на вакансиях, окруженных атомами углерода в нанол листах h-BN или других дефектах [105,106].

Второй механизм взаимодействия связан с окислительным травлением носителя и инкапсулированием/взаимодействием активной фазы с образующимся оксидом бора. Так экспозиция системы Ni/h-BN в окислительной атмосфере при повышенной температуре приводит к образованию дефектов в структуре носителя. Этот процесс сопровождается формированием на наночастицах никеля аморфных слоев BO_x . После удаления избыточного BO_x (например, промывкой водой) остаточные слои BO_x действуют синергетически с поверхностными атомами Ni, усиливая каталитическую активность материала в окислении CO [107]. Это явление подтверждает, что классический эффект сильного взаимодействия металл–носитель (SMSI) может реализоваться не только на оксидных носителях, но и на h-BN. Стоит отметить, что в данном случае SMSI понимается в более широком смысле, чем в рамках классического определения, описывающего взаимодействие активной фазы и восстанавливаемого носителя в восстановительной среде. Учитывая это, SMSI рассматривается как изменение структуры поверхности носителя и характера ее взаимодействия с активной фазой в результате изменения границы раздела в той или иной среде. Образующиеся оболочки на поверхности активной фазы могут отличаться по своей природе от носителя (h-BN) и являться его производной (B_2O_3). Было показано, что SMSI-эффект может наблюдаться для разных систем металл/h-BN при условии подходящей атмосферы: для Au, Ag и Pt атмосферой служит O_2 , а для Ni, Fe, Co, Ru, Rh и Ir – CO_2 . Другим необходимым условием реализации эффекта выступает сочетание сродства металла к кислороду и энергии образования связи металл–бор. Хорошая растворимость BO_x в воде даёт способ управления состоянием SMSI: частичное растворение покрытия BO_x с поверхности Pt горячей водой повышает активность в окислении CO [107–109].

Третий механизм состоит в покрытии частиц активной фазы тонкими слоями h-BN с образованием двумерной гетерогенной структуры. В этом случае h-BN влияет не только на морфологию, но также существенно меняется электронное взаимодействие между компонентами и как следствие значения энергии адсорбции реагентов. Для эпитаксиальных слоёв h-BN на поверхности Pt(111) в окислении CO показано, что покрытие h-BN ослабляет адсорбцию интеркалированного CO на платине, снижая энергию адсорбции с 1,99 до 1,48 эВ, что повышает скорость образования CO_2 [110]. При формировании частиц металла в оболочке из нескольких слоёв h-BN (металл@h-BN), от ее толщины зависят стабилизация и адсорбционные свойства активной фазы. Так, наночастицы никеля под покрытием h-BN избирательно пропускают к поверхности молекулы с меньшими линейными размерами,

ограничивая доступ крупных, вследствие чего конверсия синтез-газа в метан протекает эффективно, а гидрирование более крупной молекулы, такой как 5-гидроксиметилфурфурола подавляется [111]. Стоит отметить, что эффект ограничения не всегда положителен и зависит от конкретной реакции.

Совокупность трёх механизмов показывает, что представление о химической инертности h-BN требует пересмотра: в рабочих условиях граница раздела металл/h-BN претерпевает существенные структурные изменения, в результате чего формируются новые активные центры. Особенности этих процессов часто можно наблюдать только *in situ* методами исследования в условиях реакции.

Тем самым круг вопросов о взаимодействии h-BN с активной фазой (закрепление на дефектах и краях, окислительное травление, формирование тонких оболочек) очерчивает материаловедческую основу для рассмотрения конкретных каталитических систем на его носителе.

1.5. Окисление СО

Окисление монооксида углерода занимает особое место среди каталитических процессов, сочетая роль фундаментальной модельной реакции с выраженной прикладной значимостью. Реакция сводится к превращению $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ и не осложнена образованием побочных продуктов, что делает её сравнительно простой и удобной для анализа механизмов гетерогенного катализа [112,113]. Благодаря относительной простоте окисление СО широко применяется как модельная реакция при разработке новых каталитических систем: сравнительно небольшое число участников и элементарных стадий позволяет связывать наблюдаемую активность со свойствами активной фазы и носителя.

Путь окисления СО определяется соотношением адсорбционных свойств активной фазы и способностью носителя влиять на процесс трансфера кислорода. Вследствие этого в зависимости от катализатора процесс может протекать по пути через конкурентную адсорбцию СО и O_2 на металлических центрах либо с участием кислорода в решётке восстанавливаемого носителя [114,115]. Это свойство позволяет использовать окисление СО для разграничения вкладов активной фазы и носителя в каталитические свойства системы.

1.5.1. Прикладное значение реакции

Наряду с модельной ролью окисление СО имеет прямое промышленное и природоохранное значение. Монооксид углерода токсичен и не должен поступать в окружающую среду, а каталитическое превращение СО в CO_2 лежит в основе очистки

отходящих газов, контроля выбросов [116]. К катализаторам такого назначения предъявляют требования высокой активности и селективности окисления СО в сочетании с устойчивостью к деактивации водой и диоксидом углерода [117–119]. Катализаторы этой реакции лежат в основе датчиков монооксида углерода, средств индивидуальной защиты органов дыхания и конвертеров для автомобильной промышленности [120,121].

Особое место занимает избирательное окисление СО в восстановительных средах (т.н. PROX процесс), необходимое для получения чистого водорода топливного качества. Тем самым окисление СО связано с другими процессами водородной энергетики, в которых монооксид углерода часто выступает нежелательной примесью, что повышает практический интерес к разработке эффективных катализаторов этой реакции. Предпочтительное окисление СО в восстановительных средах осложняется большими требованиями к катализатору. Так было показано, что в системах Cu–Ce–Sn и Cu–Ce–Zr одностадийное осаждение в присутствии СТАВ по сравнению с пропиткой обеспечивает более равномерное распределение активной фазы, содержащей медь, и более развитую пористую структуру. Это увеличивает доступность активных центров меди и площадь контакта Cu с оксидным носителем, что сопровождается повышением конверсии СО и селективности по CO₂. В то же время введение Sn повышает восстанавливаемость носителя более эффективно, чем введение Zr. Это может быть связано с обратимым переходом $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, создающим дополнительный путь переноса кислорода при восстановлении и окислении поверхности. С увеличением содержания Cu меняется характер распределения меди: при низких концентрациях она преимущественно диспергирована в фазе Ce–Sn, тогда как при повышенных содержаниях формируются отдельные фазы на основе меди. В результате изменяется соотношение между диспергированной медью и межфазными центрами CuO–носитель, что приводит к немономонотонному изменению каталитической активности и селективности [122].

Наиболее эффективными катализаторами окисления СО считаются переходные, в первую очередь благородные металлы (Pt, Pd, Rh, Ru, Ag, Au), способные диссоциировать молекулярный кислород при относительно низких температурах и прочно связывать как атомарный кислород, так и СО [123]. Высокая стоимость благородных металлов стимулирует поиск путей снижения их содержания и повышения эффективности использования, что переводит разработку катализаторов окисления СО в плоскость материаловедческих задач: выбора активной фазы, её диспергирования и подбора носителя. Одним из таких подходов является введение переходных металлов в цеолитные носители в форме поликатионных кластеров [124]. Для низкокремнезёмного фожазита (LSF), модифицированного поликатионами Cu, Zn и Mn, показано, что состав кластеров

определяет не только активность, но и механизм окисления СО. Наиболее активным оказался CuZnLSF с соотношением Cu = 2, для него скорость реакции не зависит от концентраций ни СО, ни O₂, а окисление может протекать даже в отсутствие свободного кислорода. ИК-ДО-спектроскопия связывает высокую активность с Cu-содержащими, прежде всего смешанными CuZn, поликатионными кластерами [125].

1.5.2. Прогресс и тенденции в катализе окисления СО

Развитие катализаторов окисления СО движется в нескольких направлениях: снижение рабочей температуры, повышение стабильности активной фазы и эффективное использование благородного металла за счет минимизации его содержания. Наиболее распространёнными и эффективными остаются катализаторы на основе благородных металлов, обеспечивающие высокую низкотемпературную активность за счёт специфики строения своих d-электронных орбиталей, однако их высокая стоимость и ограниченная доступность стимулируют поиск путей снижения загрузки активной фазы и повышения эффективности её использования [126].

Одним из ключевых параметров, определяющих активность материала является дисперсность активной фазы. Повышение дисперсности вплоть до атомарного уровня не всегда линейно отражается на свойствах. Было проведено сравнение катализаторов на углеродном носителе, где активной фазой выступала платина с разной дисперсностью: одиночные атомы (Pt₁), кластеры (Pt_n) и наночастицы (Pt_p). Наибольшую активность в низкотемпературном окислении СО показали полностью кластеры из нескольких атомов Pt: по сравнению с наночастицами они ослабляют адсорбцию СО и усиливают диссоциативную адсорбцию O₂, снижая тем самым отравление активных центров монооксидом углерода. По сравнению с отдельными атомами кластеры обладают большей стабильностью [127]. Для палладия на CeO₂ было проведено аналогичное сравнение. Наибольшую удельную активность проявили одноатомные атомы. Для наночастиц Pd наблюдали размерную зависимость с уменьшением температуры зажигания по мере уменьшения размера частиц [128]. Размерная зависимость для Pd была установлена и для оксидного носителя TiO₂. Кажущаяся энергия активации окисления СО на катализаторе с меньшими (0,8 нм) наночастицами Pd составила 76 кДж/моль, а на катализаторе с более крупными (3,3 нм) наночастицами – 58 кДж/моль. Размерный эффект определяется тем, что малые наночастицы палладия в условиях реакции подвергаются окислению, тогда как более крупные наночастицы сохраняют устойчивость и состоят преимущественно из атомов палладия в металлическом состоянии. При этом оксид палладия характеризуется более

высокой активностью в низкотемпературном окислении СО по сравнению с металлическим палладием [129].

В то же время стоит различать величину конверсии при данных условиях, скорость реакции и удельную производительность, оценивать которую можно по величине TOF. Так было показано, что более крупные (свыше 5 нм) частицы Pt способны демонстрировать более высокие значения TOF в окислительных каталитических процессах. Это может быть связано как с более высокой энергией адсорбции кислорода на рёбрах более крупных частиц, обладающих высокой степенью координационной ненасыщенности, так и с окислением поверхности Pt [130].

Природа носителя влияет на активность высокодисперсной благородной фазы через собственную адсорбционную ёмкость по кислороду и восстанавливаемость. При сопоставлении палладия на различных носителях активность в низкотемпературном окислении СО убывает в ряду $\text{Pd/CeO}_2 > \text{Pd/TiO}_2 > \text{Pd/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd/ZrO}_2 \geq \text{Pd/SiO}_2$, что связывают со способностью церия восстанавливать PdO до Pd при низких температурах и его высокой адсорбционной ёмкостью по кислороду, а также со стабилизацией благородного металла против спекания. Однако одного восстановления Pd недостаточно: ключевую роль играет способность носителя активировать кислород и его адсорбционная ёмкость по кислороду, особенно у CeO_2 и TiO_2 , благодаря чему реакция идет даже при почти 100% покрытии Pd молекулами СО (катализатор близок к отравлению), тогда как на $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ окисление возможно только при покрытии СО ниже 50% [131]. Для золота на ряде оксидов обнаружена прямая корреляция между активностью, восстанавливаемостью носителя и его адсорбционной ёмкостью по кислороду: активность убывает в ряду $\text{Au/TiO}_2 > \text{Au/ZrO}_2 > \text{Au/ZnO} > \text{Au/Al}_2\text{O}_3$ параллельно снижению восстанавливаемости носителя, поскольку восстановление носителя облегчает образование вакансий по кислороду и активацию кислорода [132].

Влияние размерного эффекта активной фазы на свойства катализатора имеет термодинамическое обоснование. Диспергирование активной фазы до размеров порядка 10 нм и менее вызывает рост химического потенциала дисперсной фазы вследствие избыточной поверхностной энергии и лапласова давления. Это приводит к изменению адсорбционных свойств системы. Оптимальный радиус частиц может быть определён для случая кинетически контролируемой реакции при высокой степени заполнения поверхности активной фазы реагентом. При том что удельная активность может падать с уменьшением размера частиц, суммарная доступная поверхность единицы массы активного компонента при этом растёт. Наибольший выигрыш в скорости каталитического процесса для многих систем ожидается при размере частиц активной фазы 5-10 нм [133].

Таким образом размер частиц благородной фазы и протяжённость границы раздела с носителем выступают самостоятельными способами повышения низкотемпературной активности. Для частиц Au на носителе TiO_2 при неизменном содержании активность в окислении CO сильно зависит от размера частиц с оптимумом около 3,8 нм, что связывают с максимальной протяжённостью межфазной границы между наночастицами Au и носителем [134]. Изменение размера наночастиц оксида церия, выступающего в роли носителя, приводит к изменению каталитической активности наночастиц Pd на его поверхности в реакции окисления CO в различных средах. Установлено, что наибольшая активность в среде обогащенной CO достигается для частиц носителя с размером 4 нм. В среде, обогащённой кислородом, более эффективны частицы носителя со средним размером 8 нм [135].

Особый интерес представляет экономически более доступное серебро, поведение которого в окислении CO определяется как размером частиц, их степенью окисления и содержанием. Было показано, что активными центрами окисления CO выступают центры $\text{Ag}\delta^+$, тогда как металлические наночастицы участвуют в реакции косвенно, генерируя эти центры при поверхностном окислении, оптимальная активность достигается при содержании серебра 5–7 масс. % [136]. Условия активации играют большую роль для систем на основе Ag. Условия активации играют большую роль для систем на основе Ag. При этом важна не только температура, но и последовательность стадий: сначала окисление при 500 °C, затем мягкое восстановление в H_2 при ≤ 200 °C. Низкотемпературное восстановление в водороде (≤ 200 °C) регулирует дисперсность частиц серебра и сохраняет каталитически активные поверхностные кислородные формы (центры $\text{Ag}\delta^+$). При этом происходит частичное восстановление Ag_2O с образованием кластеров $\text{Ag}\delta^+$, а кристаллиты Ag остаются высокодисперсными, что обеспечивает наилучшую каталитическую активность ($T_{98} = 50$ °C). При температуре восстановления выше 300 °C поверхностные кислородные формы исчезают, а частицы серебра укрупняются (более 9 нм), что резко снижает активность. Это подтверждается исчезновением пика $\text{Ag}\delta^+$ и сужением пика плазмонного поглощения при 410 нм, свидетельствующим об агрегации серебра. Проведение каталитического процесса с участием такого материала при низких температурах возможно при сохранении баланса между размером металлических частиц серебра (4,5–5,5 нм) и поверхностных кислородных форм (Ag_2O и центров $\text{Ag}\delta^+$). При этом сами кислородсодержащие формы серебра (Ag_2O , $\text{Ag}\delta^+$) выступают в роли активных центров, а металлическое Ag с размером ~4,5–5,5 нм обеспечивает их оптимальную дисперсность и доступность для реагентов [137].

Свойства активной фазы на основе Ag зависят от свойств носителя и его дефектной структуры. Регулирование кристаллической фазы носителя TiO_2 (анатаз, рутил, их смесь) показало, что смешаннофазный носитель наиболее эффективно способствует дисперсности серебра благодаря сбалансированной концентрации поверхностных гидроксильных групп и дефектов. Благодаря этим особенностям частицы Ag имеют узкое распределение по размерам со средним размером около 3,5 нм, тогда как на однофазных носителях частицы серебра крупнее. Именно на носителе со смешанным фазовым составом m- TiO_2 (анатаз + рутил) достигается наилучшая дисперсия Ag ($3,5 \pm 0,2$ нм), что коррелирует с повышенной концентрацией поверхностных OH-групп и дефектов, способствующих окислительному редиспергированию серебра. Реакция окисления CO на Ag/ TiO_2 протекает по механизму Марса–ван Кревелена, то есть с участием решётчного/активного кислорода носителя. Поэтому каталитическая активность определяется не только дисперсностью Ag, но и содержанием активных кислородных форм и восстанавливаемостью катализатора: Ag/m- TiO_2 обладает более высокой концентрацией активного кислорода и лучшей низкотемпературной восстанавливаемостью, что обеспечивает более эффективную активацию CO и повышенную скорость окисления. Таким образом, именно смесь анатаза и рутила (m- TiO_2), а не чистые фазы TiO_2 , обеспечивает оптимальное сочетание дисперсности Ag, концентрации дефектов/OH-групп, содержания активного кислорода и редокс-свойств, что делает Ag/m- TiO_2 лучшим катализатором низкотемпературного окисления CO [138]. Совокупность рассмотренных примеров показывает, что прогресс в окислении CO достигается управлением дисперсностью и валентным состоянием активной фазы, её содержанием и свойствами поверхности носителя.

1.6 Гидрирование CO_2

Каталитическое преобразование диоксида углерода привлекает значительное внимание в последние годы вследствие обострения климатического кризиса и общемирового курса на углеродную нейтральность [139]. Среди подходов к решению этой задачи выделяется термokatалитическое гидрирование CO_2 [140]. Этот путь позволяет не только снижать выбросы диоксида углерода, но и получать ценные виды топлива и химические продукты, уменьшая зависимость от ископаемого сырья [141]. В такой постановке CO_2 рассматривается уже не как вредный или нейтральный выброс, а как практически неограниченный источник углеродного сырья для химической промышленности [142].

По этой причине переработка углекислого газа, в частности, гидрирование оказывается междисциплинарной задачей. В области экологии реакция служит

инструментом утилизации диоксида углерода и сокращения его эмиссии. В области энергетики этот процесс открывает путь к запасанию и конверсии возобновляемого водорода в формах углеводородов и спиртов. Это также открывает путь к вовлечению CO_2 в замкнутый углеродный цикл [143]. В области химического производства процесс переработки диоксида углерода может рассматриваться как один из новых этапов с потенциалом встраивания в существующие производственные цепочки [144]. Пересечение этих интересов в одном процессе определяет устойчивый интерес к разработке эффективных катализаторов гидрирования CO_2 .

Гидрирование CO_2 протекает по двум основным маршрутам: через метанол-опосредованный путь и через процесс Фишера–Тропша [145]. Реализация того или иного пути определяется составом и свойствами используемого катализатора [146]. Оба маршрута тесно связаны с обратной реакцией водяного газа, в которой CO_2 восстанавливается водородом до монооксида углерода. Образующийся синтез-газ служит промежуточным сырьём для последующего наращивания углеродной цепи либо синтеза кислородсодержащих продуктов [147]. Таким образом, одна и та же исходная смесь CO_2 и H_2 может направляться к принципиально различным продуктам в зависимости от природы активной фазы и носителя.

Практический интерес к гидрированию CO_2 подкрепляется тем, что монооксид углерода, образующийся в обратной реакции водяного газа, сам является ценным полупродуктом, а его дальнейшее превращение определяет распределение продуктов реакции: олефины, парафины и т.д. Разнообразие возможных продуктов и маршрутов означает, что катализатор гидрирования CO_2 должен обеспечивать не только высокую активность, но и управляемую селективность в реакционных условиях.

1.6.1. Каталитические системы гидрирования CO_2

Разработка катализаторов гидрирования CO_2 ведётся преимущественно на переходных металлах (Fe, Co, Ni, а также Ru, Rh, Pd, Pt), причём системы на основе железа занимают особое место благодаря сочетанию каталитической активности и низкой стоимости [148]. Классические железные катализаторы обладают значительным потенциалом в гидрировании CO_2 : для них накоплен богатый опыт управления селективностью по широкому спектру углеводородов [149]. Системы на основе железа наиболее наглядно демонстрируют зависимость каталитических свойств от фазового состояния активной фазы.

В ходе реакции железо может находиться в нескольких структурных состояниях: металлическом Fe^0 , оксидах (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и карбидах (Fe_3C , Fe_5C_2), которые во многом

определяют природу активных центров, а их образование не всегда прогнозируемо [150]. Фазовый состав задаёт маршрут реакции: оксидная фаза благоприятствует обратной реакции водяного газа с образованием синтез-газа и, как следствие, реализации процесса Фишера–Тропша, тогда как при длительной эксплуатации в железном катализаторе формируются карбидные фазы, меняющие свойства материала [151]. При одинаковом носителе природа активного металла определяет путь реакции гидрирования CO_2 . Было показано, что на $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ реакция идёт преимущественно по пути метанирования с селективностью, близкой к 100%, тогда как $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ смещает процесс в сторону обратной реакции водяного газа при этом в продуктах появляется до 15% этана [152].

Установлена прямая связь между карбидными фазами железа ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, Fe_7C_3 , $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$) и формированием более тяжёлых углеводородов в рамках процесса Фишера–Тропша. При этом разные карбидные фазы формируются в зависимости от предобработки Fe/SiO_2 катализатора: обработка синтез-газом даёт только $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, обработка CO приводит к образованию Fe_7C_3 и $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ с бимодальным распределением частиц, обработка H_2 с последующей реакцией Фишера–Тропша формирует $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ и $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ также с бимодальным распределением. Наибольшую собственную активность в среднетемпературном режиме ФТШ (260–300 °C, 2–3 МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$) проявляет карбид Fe_7C_3 : $\text{TOF} = 4,59 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, что выше, чем у $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ и $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$. В отношении селективности фаза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ обеспечивает самую низкую долю метана среди продуктов, то есть способствует образованию более тяжёлых углеводородов. Fe_7C_3 оптимален с точки зрения максимальной скорости превращения CO , тогда как $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ предпочтителен для подавления метанообразования и увеличения выхода целевых жидких углеводородов [153]. Углеродные наноматериалы служат эффективными неоксидными носителями активной фазы на основе железа для синтеза углеводородов. Азотные функциональные группы на углеродных нанотрубках обеспечивают высокую дисперсность карбида железа и стабилизацию активных центров. Было показано, что спекание допированных азотом углеродных носителей позволяет получить пористый катализатор, демонстрирующий при 300–340 °C активность до 223 $\mu\text{моль CO}$ на грамм железа в секунду и селективность по C_{5+} углеводородам около 70%. Предложенный подход позволяет формировать массивные ненасыпные катализаторы [154]. Таким образом, размер, фазовый состав и природа активных центров однокомпонентного железного катализатора существенно меняются в реакционных условиях, что осложняет управление селективностью.

Было показано, что наночастицы железа в оболочке диоксида кремния $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ в процессе метанирования CO_2 (400 °C, 1 бар, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$) позволяют достичь значительной скорости образования метана $0,25 \text{ ммоль}(\text{CO}_2) \cdot (\text{моль}(\text{Fe}) \cdot \text{с})^{-1}$ при повышенной

стабильности. Структура типа ядро–оболочка системы Fe@SiO₂ позволяет предотвратить агломерацию частиц в течение 17 ч работы, а коксоотложение на ней примерно в 300 раз меньше, чем на частицах α-Fe₂O₃ без носителя, и в 32 раза меньше, чем на классических гетероструктурных материалах Fe/SiO₂ без оболочки [155].

Промотирование позволяет контролировать фазовое состояние и селективность активной фазы. Введение железа в катализатор с загрузкой никеля около 17 масс. % (Ni_{3,2}Fe/γ-Al₂O₃) стабилизирует металлическое состояние Ni⁰ и подавляет образование прочно связанного CO*, повышая конверсию CO₂ до 42 % в сравнении с недопированным Ni/γ-Al₂O₃ [156]. Введение марганца при синтезе наночастиц на основе железа не только ограничивает их рост (размер частиц Fe и FeMn находится в диапазоне 7–14 нм), но и выполняет роль промотирующей добавки, повышая устойчивость частиц к агломерации в условиях активации (H₂) и реакции Фишера–Тропша (H₂/CO), где исходные оксидные фазы (γ-Fe₂O₃ и FeMn-шпинель, формирующиеся при прокаливании в Ar/O₂ при 350 °C) последовательно превращаются в металлическое Fe, карбиды железа и графитизированный углерод. Стабилизирующая функция Mn обеспечивает сохранение дисперсности активной фазы FeMn по сравнению с чистым Fe, что делает FeMn-систему более устойчивым катализатором в условиях протекания процесса Фишера–Тропша [157]. Добавление марганца в Ni/Al₂O₃ повышает дисперсность никеля и число основных центров активации CO₂, обеспечивая максимум конверсии CO₂ уже при 250 °C. Оптимальный состав 20Ni2Mn/Al₂O₃ позволяет достичь конверсии CO₂ 90,5% и демонстрирует высокую стабильность в течение длительного времени. По данным ИК-ДО, Mn ускоряет формирование CН_x-частиц, которые быстрее превращаются в CH₄, чем формиатное промежуточное соединение на катализаторе без марганца. Таким образом, промотирование Mn улучшает не только дисперсность Ni и основные свойства поверхности, но и меняет маршрут реакции в сторону более быстрого образования метана [158]. Введение кобальта в мезопористый Ni-Al₂O₃ повышает конверсию с ростом содержания Co: катализатор 15Ni–12,5Co–Al₂O₃ достигает конверсии CO₂ 76,2 % при 400 °C и селективности по метану близкую к 100 % [159]. Введение циркония в аморфный кобальтовый катализатор повышает удельную поверхность, обогащает поверхность атомами кобальта и изменяет их валентное состояние, что в сочетании с высокой дефектностью аморфной структуры обеспечивает низкотемпературное (выше 140 °C) метанирование CO₂ с производительностью 10,7 ммоль CO₂·г⁻¹·ч⁻¹ при 180 °C, сравнимой или даже превышающей показатели катализаторов на благородных металлах в аналогичных условиях [160]. Снижение содержания активного металла при сохранении высокой дисперсности достигается оптимизацией метода синтеза: катализатор Co/ZrO₂, приготовленный с помощью органических кислот, сохраняет

высокую конверсию CO_2 при содержании кобальта всего 2 масс. %, причём лучший результат даёт лимонная кислота, увеличивающая конверсию CO_2 с 38 до 85% и обеспечивающая максимальную величину TOF. В ряде случаев целесообразно ограничивать дисперсность до некоторого оптимального уровня. Линейный рост TOF с увеличением молярного отношения кислота/кобальт ($n_{\text{CA/Co}}$ от 0 до 2) указывает на прямую связь дисперсности с активностью, однако при $n_{\text{CA/Co}} > 2$ дальнейшее уменьшение частиц уже не приводит к росту каталитических свойств, а при $n_{\text{CA/Co}} = 5$ конверсия даже снижается. Это свидетельствует о существовании оптимального взаимодействия Co-ZrO_2 с кислородными вакансиями, обеспечивающего максимальное число активных центров для адсорбции и гидрирования CO_2 [161].

1.7 Заключение к главе

Приведённый обзор показывает, что материал-носитель существенно влияет на свойства активной фазы, а характер этого влияния меняется с типом активной фазы. Круг классических носителей составляют оксиды, для которых основные закономерности этого взаимодействия установлены. Между тем требованиям, предъявляемым к материалу-носителю, удовлетворяет и ряд менее изученных неоксидных материалов, в первую очередь новых слоистых: гексагональный нитрид бора, дисульфид молибдена и графен. Для них показано, что граница раздела металл/носитель претерпевает существенные изменения структуры в условиях проведения активации и реакции, в результате чего могут формироваться новые активные центры. Однако особенности взаимодействия слоистых носителей с активной фазой изучены мало.

Из этого следует, что оценку неоксидного слоистого материала как носителя активной фазы целесообразно проводить системно: по типам активной фазы в порядке возрастания их сложности и по каталитическим процессам различной природы, как окислительным, так и восстановительным. Такое построение позволяет разделить закономерности, воспроизводящиеся независимо от природы активной фазы и типа реакции, и особенности, специфичные для отдельных их сочетаний.

Настоящая работа реализует этот подход применительно к гексагональному нитриду бора. Взаимодействие h-BN исследуется последовательно для активных фаз возрастающей сложности, от однокомпонентных металлических частиц до многокомпонентных и одноатомных систем, и в двух каталитических процессах противоположной природы: окислении CO как окислительном и переработке CO_2 как восстановительном.

Глава 2. Материалы и методы

2.1. Материальная база и реактивы

2.1.1. Носители

В качестве носителей активной фазы использовали гексагональный нитрид бора (h-BN) двух морфологий: наночастицы (НЧ BN) и микрочастицы (МЧ BN), полученные плазмохимическим методом (Plasmotherm, Россия). Наночастицы BN представляли собой изогнутые наноленты, с толщиной около 10–15 атомных слоёв h-BN, длина частиц составляла около 20–80 нм. Удельная поверхность исходных НЧ BN, определённая методом БЭТ, составляла около 200 м²/г. Микрочастицы BN представляли собой пластины диаметром до 10 мкм и толщиной около 300 нм. Для работы использовали МЧ BN как без примесей, так и со следовым содержанием магния. Удельная поверхность МЧ BN составляла около 40 м²/г. Другой тип НЧ BN получали путем высокоэнергетического шарового размола МЧ BN.

2.1.2. Реактивы и газы

Все реактивы имели чистоту не ниже «ч.д.а.» и использовались без дополнительной очистки, если не оговорено иное. В качестве носителей для нанесения активного компонента использовали гексагональный нитрид бора (h-BN) в форме порошков наночастиц и микрочастиц («Plasmotherm», Россия).

В качестве одного из методов синтеза наночастиц активной фазы использовали полиольный синтез. В качестве среды синтеза частиц на основе Fe и Pt использовали этиленгликоль (ЭГ). Для синтеза активных фаз на основе Ag и Au применяли полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), а также его растворы с изопропиловым спиртом (ИПС). ИПС и этанол использовали также как среду для отмывки образцов.

Синтез каталитических материалов на основе благородных металлов осуществляли с использованием прекурсоров: H₂PtCl₆·6H₂O для нанесения платины и H₂AuCl₄·nH₂O для нанесения золота. Источником серебра служил нитрат серебра AgNO₃. Для получения каталитических материалов на основе железа применяли хлорид железа(II) (FeCl₂·4H₂O) и хлорид железа(III) (FeCl₃·nH₂O) в полиольном синтезе. Нитрат железа(III) девятиводный (Fe(NO₃)₃·9H₂O, «Lenreaktiv», Россия) использовали как прекурсор ферригидрита и высокоэнтропийных оксидов (ВЭО). В качестве восстановителя в ряде синтезов применяли гидроксид натрия (NaOH, «Reahim», Россия).

Синтез многокомпонентных оксидных систем проводили с использованием нитратов переходных металлов: нитрата никеля(II) («Lenreaktiv» / «Acros Organics»), нитрата меди(II) («Acros Organics», 99%), а также нитратов хрома, марганца и кобальта («Lenreaktiv», $\geq 99,8\%$).

Для синтеза фталоцианина железа по фталоцианиновому маршруту использовали диметилформамид (ДМФА) в качестве растворителя, а также о-фталонитрил, бромид железа(II) и пиридин.

Для проведения анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) пробу растворяли в смеси концентрированных кислот: серной, соляной, азотной, а также плавиковой кислоту.

Высокоэнергетический шаровой размол проводили с использованием размольных тел из оксида циркония, стабилизированного иттрием (ZrO_2).

Для разбавления слоя катализатора в реакторе применяли кварцевые гранулы (SiO_2).

Для всех экспериментов, включая синтез, активацию и каталитические испытания, использовали следующие газы: аргон (Ar), водород (H_2), гелий (He), кислород (O_2), азот (N_2), монооксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO_2).

2.2. Обработка носителя

2.2.1. Высокоэнергетический шаровой размол

В рамках работы проводили обработку МЧ BN методом высокоэнергетического шарового размола (НЕВМ) на мельнице Emax (Retsch), в результате чего получали другой тип НЧ BN. Использовали размольные стаканы и шары из ZrO_2 , стабилизированного иттрием, соотношение массы шаров к массе порошка составляло 20:1. Порошок обрабатывали без предварительной подготовки при частоте вращения 700 об/мин в течение 5 ч по режиму: 15 мин размола, затем 5 мин паузы. Полученные наночастицы использовали сразу после размола либо хранили под аргоном во избежание контакта с атмосферой.

В отдельных случаях шаровому размолу подвергали не носитель, а готовый гетерогенный материал Fe/BN для введения структурных дефектов и управления фазовым составом. Тогда размол проводили на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7: навеску 600 мг помещали в стаканы из ZrO_2 с шестью шарами ZrO_2 диаметром 10 мм, герметизировали в атмосфере Ar в перчаточном боксе и обрабатывали при 300 и 500 об/мин в течение 8 ч в режиме 5 мин вращения / 5 мин паузы. Частоты 300 и 500 об/мин выбраны по результатам предварительных опытов: при скорости выше 500 об/мин наблюдали

загрязнение образцов материалом размольных тел. После размола НЧ BN имели вытянутую форму длиной ≈ 200 нм и толщиной до 10 нм.

2.2.2. Вакуумный высокотемпературный отжиг

Исходные НЧ BN подвергали высокотемпературному отжигу в вакууме с целью удаления примесей и вторичных соединений с поверхности. Отжиг проводили при температурах 1500–1600 °С в течение 1–4 ч, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Отожжённый носитель хранили в вакууме до использования.

2.2.3. Окислительный отжиг

Для формирования контролируемого количества оксида бора на поверхности носителя проводили окислительный отжиг на воздухе в горизонтальной трубчатой печи (Nabertherm) с использованием тигля из h-BN. Температуру и длительность подбирали в зависимости от морфологии и предыстории носителя: наночастицы BN отжигали при 1100 °С в течение от 1 мин до 15 мин. Для проведения окислительного травления НЧ BN и МЧ BN отжиг проводили при 900–950 °С в течение интервала времени от 10 мин до 5 ч. После отжига тигель извлекали и охлаждали до комнатной температуры.

Часть предварительно окисленных НЧ BN дополнительно промывали в дистиллированной воде (30 мин) для оценки потери оксида бора и его влияния на каталитические свойства.

2.3. Синтез активной фазы

2.3.1. Полиольный синтез

Гетерогенные наноматериалы на основе Fe, Pt и их соединений синтезировали полиольным методом. Носитель (h-BN) диспергировали в этиленгликоле при помощи магнитной мешалки и ультразвукового гомогенизатора (Bandelin HD2000/HD2200, титановый сонотрод) в течение 5 мин. Полученную суспензию (среду синтеза) нагревали в токе Ar до температур 165–180 °С. Для предотвращения агломерации носителя в ходе всего синтеза применяли мягкое импульсное ультразвуковое диспергирование и продувку аргоном. По достижении заданной температуры в среду вводили прекурсоры металлов ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), затем NaOH, и выдерживали смесь ≈ 2 мин после прекращения нагрева. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли центрифугированием при 10000 об/мин, промывали дистиллированной водой (3–4 раза) и сушили под лабораторной тягой в течение ночи. Мольное соотношение Fe/Pt варьировали

в широком диапазоне за счёт изменения навески $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (от 6 до 540 мг) при фиксированном содержании $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Активную фазу, не нанесенную на подложку, получали аналогичным методом.

Гетерогенные наноматериалы Ag/BN получали восстановлением AgNO_3 в присутствии носителя h-BN. Носитель диспергировали в среде синтеза (ПЭГ-400. В отдельных случаях использовали смесь ПЭГ/ИПС в различных соотношениях) с помощью магнитной мешалки и ультразвукового гомогенизатора, после чего в суспензию вводили AgNO_3 .

Восстановление серебра проводили как под ультрафиолетовым облучением, так и без него. В первом случае использовали ультрафиолетовое облучение ($\lambda = 185$ нм, источник – амальгамная U-образная лампа мощностью 170 Вт) при перемешивании в кварцевом сосуде в течение 20–30 мин. В отдельных случаях облучение проводили при $\lambda = 253$ нм (лампа 40 Вт). Во втором случае синтез проводили полиольным восстановлением нитрата серебра в ПЭГ-400 при комнатной температуре: раствор AgNO_3 быстро вводили в суспензию носителя при интенсивном перемешивании, при этом окраска среды за время синтеза изменялась от жёлтой до тёмно-коричневой. Длительность синтеза варьировали в диапазоне 2–60 мин.

Отмывку проводили по одной из двух схем в зависимости от задачи: однократной промывкой в ИПС для сохранения промежуточных продуктов синтеза (образцы, предназначенные для структурных исследований), либо трёхкратной промывкой в дистиллированной воде для удаления побочных соединений. По результатам многократного центрифугирования на скоростях 8000–12000 об/мин в течение 20–60 мин получали осадок, который сушили под тягой в течение ночи. В отдельных случаях сухие образцы дополнительно подвергали мягкой термообработке на воздухе при 75 или 150 °C в течение времени до 24 ч с последующей трёхкратной отмывкой в дистиллированной воде. Слоистые гетероструктурные материалы ферригидрит/BN, допированные серебром, получали осаждением из нитрата железа в присутствии носителя. Навеску h-BN диспергировали в заданном объеме этиленгликоля при помощи ультразвуковой обработки в течение 5 мин. Суспензию нагревали до 170 °C, после чего вводили заданное количество AgNO_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, что отвечало мольному соотношению $\text{Ag}:\text{Fe} \approx 1:250$ и 1:10. Длительность синтеза составляла 1 ч при мягком импульсном ультразвуковом диспергировании. Смесь многократно центрифугировали в дистиллированной воде при 9000 об/мин, осадок сушили под вытяжкой в течение ночи.

2.3.2. Метод пропитки

Биметаллические катализаторы ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$)/BN получали пропиткой носителя растворами солей металлов. Носитель последовательно пропитывали водными растворами $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, количество нитратов рассчитывали на суммарное содержание металлов 20 масс.% относительно носителя. Навеску h-BN с нитратами Ni и Cu в требуемых количествах диспергировали в дистиллированной воде с добавкой 3–5 масс.% этанола в ультразвуковой ванне в течение 2 ч для разрушения агломератов. Избыток воды упаривали при 120 °C при постоянном перемешивании. Полученный порошок размещали в тигле из Al_2O_3 выдерживали при 350 °C в вакууме в течение 1 ч, затем обрабатывали при 350 °C в течение 3 ч в токе H_2 (15 см³/мин) и Ar (80 см³/мин) в трубчатой печи.

Катализаторы Au/BN получали пропиткой носителя водным раствором $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Порошки BN и предварительно окисленного BN отдельно диспергировали в ПЭГ-400 в ультразвуковой ванне в течение 2 ч, затем, не прерывая обработки, по каплям вводили водный раствор $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до достижения содержания Au ≈ 4 и ≈ 8 масс.%. Суспензии обрабатывали ультразвуком в течение 12 ч без дополнительного охлаждения (температура достигала 57 °C, окраска становилась тёмно-фиолетовой), затем 10-кратно промывали дистиллированной водой центрифугированием при 9000 об/мин.

Катализаторы Pt/BN получали пропиткой носителя водным раствором гексахлороплатиновой кислоты. Носитель диспергировали в дистиллированной воде ультразвуком (погружной соноотрод, 5 мин, затем ультразвуковая ванна, 2 ч) при внешнем водяном охлаждении. После предварительной обработки в раствор непосредственно в ходе ультразвукового диспергирования вводили водный раствор HF и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до достижения содержания Pt ≈ 4 масс.%, после чего гомогенизировали ещё 2 ч. Суспензии упаривали при постоянном перемешивании, сухие смеси восстанавливали при 350 °C в токе Ar (80 см³/мин) и H_2 (20 см³/мин) в течение 3 ч до полного восстановления Pt на поверхности носителя.

Одноатомные катализаторы на нанокристаллическом оксинитриде бора (Pt/BNO) получали низкотемпературным аммонолизом борной кислоты. Водный раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 мг/л) добавляли к раствору борной кислоты (10 г $\text{B}(\text{OH})_3$ на 200 мл H_2O) в количествах 50, 5 и 1 мл (образцы Pt/BNO с убывающим содержанием Pt). Растворы упаривали на магнитной мешалке до полного удаления воды, полученные твёрдые остатки растирали и нагревали в токе аммиака до 650 °C, выдерживали 5 ч и охлаждали. Продукты многократно отмывали ультразвуком в дистиллированной воде и ИПС, центрифугировали и сушили в вакууме при 150 °C. Образец сравнения BNO без платины готовили тем же методом.

Одноатомные катализаторы Fe/BN получали закреплением хлорида фталоцианина железа на поверхности носителя с последующей термообработкой. Для этого требуемое количество хлорида фталоцианина железа растворяли в ДМФА, вводили НЧ BN, продували Ar и обрабатывали ультразвуком при 80 °С в течение 3 ч, суспензию выдерживали 12 ч до установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Осадок отделяли центрифугированием, промывали водой от остатков ДМФА, диспергировали в водной среде, замораживали жидким азотом и проводили лиофильную сушку. Затем проводили окислительной либо окислительно-восстановительной термообработкой. При окислительной обработке образец нагревали в токе O₂ до 350 °С и выдерживали 4 ч (Fe-ox/BN). При окислительно-восстановительной обработке образец отжигали при 350 °С в токе O₂ 4 ч, продували Ar 1 ч при 350 °С, затем выдерживали в токе H₂ 4 ч при 350 °С (Fe-red/BN). Полученные образцы хранили в вакууме.

2.3.3. Золь-гель синтез

Наночастицы высокоэнтропийного оксида (CrMnFeCoNi)₃O₄ получали золь-гель методом. Навески Cr(NO₃)₃·9H₂O (0,800 г), Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,808 г), Co(NO₃)₂·6H₂O (0,582 г), Ni(NO₃)₂·6H₂O (0,565 г) и Mn(NO₃)₂·4H₂O (0,574 г) растворяли в 50 мл деионизированной воды. К раствору прекурсоров при комнатной температуре и постоянном перемешивании по каплям добавляли 2 моль/л раствор NH₄OH до достижения pH 7. Осадок отфильтровывали, частицы ВЭО получали прокаливанием при 630 °С на воздухе со скоростью нагрева 10 °С/мин. Затем заданное количество носителя диспергировали в деионизированной воде ультразвуком в течение 10 мин, добавляли 15 мг НЧ ВЭО и обрабатывали ультразвуком в импульсном режиме ещё 10 мин. Образец отфильтровывали и сушили при 100 °С до полного удаления воды.

2.4. Исследование структуры и состава

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съёмку проводили на дифрактометрах Miniflex 600 (Rigaku), Difrey 401 и Difrey-402 (Научприбор), Shimadzu, ДРОН-3 и ДРОН-4 (Буревестник), а также D2 Phaser (Bruker) при комнатной температуре. Преимущественно использовали излучение Cu-Kα ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в отдельных случаях применяли излучение Cr-Kα ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$) на дифрактометрах Difrey. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° при съёмке с Cu-Kα и от 10 до 140° при съёмке с Cr-Kα. Время съёмки составляло, как правило, около 60 мин. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера.

2.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру материалов исследовали методами, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения, а также сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), в том числе в режиме кольцевого тёмного поля (НАADF-СПЭМ). Изображения получали на приборе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ. В отдельных случаях применяли микроскопы Osiris (FEI, 200 кВ) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments, микроскопы с двойной коррекцией аберраций JEM-ARM200F и Neo-ARM200 (JEOL) с НАADF-детектором, а также Hitachi HF5000 с холодным полевым катодом и корректором аберраций. Исследования с *in situ* нагревом в колонне микроскопа проводили на микроскопе JEM-2100 при нагреве образца до 900 °С.

Для приготовления образцов порошок диспергировали в этаноле, полученную суспензию наносили на медную сетку с углеродной плёнкой и сушили. Перед съёмкой образцы дополнительно очищали в плазме в течение 1–15 мин, а для предотвращения углеродного загрязнения при съёмке в режиме СПЭМ применяли предварительное облучение электронным пучком.

2.4.3. Сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ

Морфологию и химический состав материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (ЭДС). Изображения получали на приборе JSM-7600F (JEOL), оснащённом ЭДС-спектрометром Oxford Instruments (детектор X-Max, 80 мм²), при ускоряющем напряжении 2–15 кВ. Элементный анализ выполняли как в интегральном режиме по большой площади образца (свыше 100 мкм²), так и по отдельным точкам на поверхности. Для повышения достоверности определения состава для каждого образца регистрировали не менее 10 спектров с последующим усреднением.

2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химическое состояние поверхности материалов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры регистрировали на приборах Axis Supra (Kratos Analytical) и PHI VersaProbe III (ULVAC-PHI) с монохроматическим источником излучения Al-K α ($h\nu = 1486,6$ эВ). Максимальный диаметр анализируемой области составлял 0,7 мм. Шкалу энергий связи калибровали по линии C1s (285,0 эВ). Обработку спектров и вычитание фона по методу Ширли выполняли в программе CasaXPS.

В отдельных случаях исследование проводили *in situ* с использованием высокотемпературной газовой ячейки, присоединённой к спектрометру, что позволяло переносить образец в условиях сверхвысокого вакуума из зоны обработки непосредственно в аналитическую камеру без контакта с воздухом. Для *in situ* анализа образец нагревали до 500 °С со скоростью 10 °С/мин в газовой смеси 5% Н₂ + 95% Аг и выдерживали в течение 60 мин. Спектры высокого разрешения регистрировали с шагом 0,1 эВ и энергией пропускания 20 эВ при базовом давлении в камере около $5 \cdot 10^{-9}$ Торр.

2.4.5. Инфракрасная спектроскопия

Химические связи на поверхности материалов исследовали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрометре Vertex 70v (Bruker) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 380–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, усредняя до 32 сканов на спектр.

Адсорбцию молекул СО и СО₂ исследовали методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИК-ДО). Спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET «Protege» 460, оснащённом приставкой диффузного отражения, в диапазоне 400–6000 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Для достижения удовлетворительного отношения сигнал/шум накапливали 500 спектров, в качестве стандарта использовали порошок СаF₂. Перед измерением образцы в виде фракции нагревали до 400 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживали 2 ч для удаления физически адсорбированных воды и газов. Адсорбцию СО и СО₂ проводили при комнатной температуре и равновесном давлении 10–20 Торр. Сбор и обработку данных выполняли в программе OMNIC, а спектры адсорбированных газов представляли как разность спектров, зарегистрированных после и до адсорбции.

2.4.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Структуру и тип химических связей исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Спектры регистрировали на приборе DXR Raman microscope (Thermo Scientific) при длине волны возбуждения 532 нм с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 100–3500 см⁻¹. В отдельных случаях спектры регистрировали на приборе NTEGRA Spectra II (NT-MDT) с возбуждением красным лазером (632,8 нм).

2.4.7. Определение удельной поверхности и пористости

Удельную поверхность и пористость материалов определяли методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН) по изотермам низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Измерения выполняли на приборах NOVA 1200e и Autosorb (Quantachrome), а также на приборах производства Micromeritics и

Altamira Instruments (TOP-200). Навеску образца (около 20 мг) перед измерением дегазировали в вакууме при 200 °С (скорость нагрева 10 °С/мин, выдержка 60 мин) для удаления адсорбированной воды. Изотермы адсорбции-десорбции регистрировали в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,05 до 0,3. Площадь сечения молекулы азота принимали равной 0,162 нм².

2.4.8. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Содержание металлов в материалах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборах iCAP Q (Thermo Scientific) и X-Series II (Thermo Fisher Scientific). В отдельных случаях содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP-6300 (Thermo Scientific). Для подготовки пробы навеску 15 мг растворяли в смеси концентрированных кислот (1 мл HNO₃ + 3 мл HCl + 1 мл HF) и выдерживали в микроволновой системе при 220 °С в течение 20 мин. Полученный раствор доводили до 50 мл и разбавляли в 50 раз.

2.4.9. Термогравиметрический анализ

Изменение массы образцов при нагреве исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Измерения выполняли на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), навеска образца составляла 15 мг. Образцы нагревали до 900 °С со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха или водорода с последующей выдержкой при конечной температуре до 5 ч. В отдельных случаях анализ выполняли на приборе SDT Q600.

2.4.10. Магнитометрия

Магнитные свойства порошковых образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM-250 при комнатной температуре в максимальном намагничивающем поле 20 кЭ. Для каждого измерения использовали навеску 10 мг.

2.4.11. Компьютерное моделирование

Теоретическое моделирование, привлекавшееся для интерпретации отдельных экспериментальных результатов, выполнено коллегами и приводится в настоящей работе в объеме, необходимом для объяснения соответствующих наблюдений. Моделирование проводили сотрудники лаборатории «Цифрового материаловедения» научно-исследовательского центра «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС, а также сотрудники Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН.

Электронную структуру, энергии адсорбции и относительную устойчивость рассматриваемых конфигураций рассчитывали в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP в приближении обобщённого градиента (функционал PBE) и метода присоединённых плоских волн (PAW). Для учёта ван-дер-ваальсовых взаимодействий применяли поправки Гримме (DFT-D3), визуализацию атомных структур выполняли в программе VESTA. Энергетические барьеры диффузии оценивали методом упругой ленты (NEB). Эволюцию наночастиц при нагреве исследовали методами молекулярной динамики (в том числе с использованием обученного на DFT-данных нейросетевого потенциала) в программном пакете LAMMPS. Детали расчётных схем приведены в оригинальных публикациях соответствующих авторов.

2.5. Каталитические испытания и функциональные свойства

2.5.1. Каталитический реактор и общая методика испытаний

Каталитические испытания проводили в проточном стальном или кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном или повышенном давлении в зависимости от реакции. Навеску катализатора разбавляли кварцевыми гранулами и фиксировали в изотермической зоне пробками из кварцевой ваты. Температуру слоя контролировали термопарой хромель-алюмель. Внутренний диаметр реактора составлял 1,5–4 мм в зависимости от задачи. Высоту слоя выдерживали равной приблизительно трём диаметрам реактора для обеспечения равномерного потока по всему объёму катализатора. Массу навески выбирали в соответствии с режимом испытания: около 100 мг для определения активности и селективности (фракция 200–315 мкм), 2–5 мг для изучения кинетики в дифференциальном режиме (при конверсии не более 5%) и около 50 мг для реакции окисления CO. Перед каждым испытанием катализатор активировали непосредственно в реакторе.

2.5.2 Активация катализаторов

Активацию катализаторов проводили непосредственно в каталитическом реакторе перед каждым испытанием. Режим активации выбирали в зависимости от системы. Общей стадией являлся нагрев в восстановительной, окислительной или реакционной атмосфере с последующей выдержкой.

Основные режимы активации:

- выдержка при 500 °C в течение 8 ч в токе H₂;
- выдержка при 500 °C в течение 4 ч в токе H₂, в отдельных случаях в токе He при 500 °C;

- выдержка в токе 10% H_2 /90% He при 350 °C в течение 1 ч;
- выдержка в реакционной смеси CO_2/H_2 при 230 °C в течение 4 ч;
- выдержка в токе H_2 при 400, 500 и 600 °C в течение 4 ч (ВЭО и ВЭО/BN);
- выдержка в токе O_2 до 2 ч при 200 и 400 °C.

После активации реактор охлаждали до комнатной температуры (охлаждение занимало ≈ 5 ч), после чего переключали газовый поток на реакционную смесь. Для РФЭС анализа активированных образцов без контакта с воздухом их после охлаждения реактора переносили в предварительно заполненные аргоном герметичные контейнеры.

2.5.3. Окисление CO

Каталитическую активность в реакции окисления CO исследовали в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. Для этого использовали установку на базе спектрометра ChemBET Pulsar (Quantachrome). В качестве стандартной реакционной смеси применяли 5,6% CO, 11,1% O_2 и 83,3% He при суммарном расходе 36 мл/мин (объёмная скорость $43200 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). В отдельных случаях использовали смеси иного состава: 4% CO, 16% O_2 , 80% He (25 мл/мин) либо 2 мл/мин CO, 4 мл/мин O_2 и 30 мл/мин He . Продукты реакции анализировали квадрупольным масс-спектрометром Thermostar GSD 320 (Pfeiffer Vacuum). В отдельных случаях состав продуктов определяли хроматографически на приборе Crystal 5000. Катализатор выдерживали при каждой температуре до установления постоянного состава отходящих газов.

Аналогичным образом исследовали реакцию окисления метанола: концентрацию метанола поддерживали равной 3,5 об.%, суммарный расход газа – 67 мл/мин. Температуру повышали ступенчато до полного окисления метанола, а конверсию рассчитывали по интенсивности пиков при 31 и 44 а.е.м.

Стабильность катализаторов оценивали в длительных испытаниях при температуре полной конверсии (как правило, 300 °C) в течение 48–67 ч, а также в циклических испытаниях с последовательным нагревом до рабочей температуры и естественным охлаждением.

2.5.4. Гидрирование CO_2

Каталитические свойства в реакции гидрирования CO_2 исследовали в стальном проточном реакторе с неподвижным слоем из нержавеющей стали при повышенном давлении в диапазоне температур 200–380 °C. Давление составляло 20 атм (в отдельных случаях 30 атм либо 2 МПа). Реакционную смесь подавали при мольном соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2:1$, типовые расходы составляли 12 мл/мин H_2 и 6 мл/мин CO_2 . Реактор нагревали

со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при каждой температуре до установления равновесия, то есть до постоянства количества и состава продуктов (не менее 2 ч).

Активность и селективность определяли в интегральном режиме на навеске около 100 мг гранул (200–315 мкм). Кинетику реакции изучали в дифференциальном режиме на навеске 2–5 мг при конверсии не более 5%. Продукты реакции анализировали в режиме реального времени на хроматографе Crystal 5000 (Chromatec), оснащённом тремя детекторами по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), использовали набор насадочных колонок (NaX, HayeSep R, HayeSep Q) и капиллярную колонку MXT-Alumina BOND/MAPD. Объём выделившегося газа в отдельных случаях контролировали газовым счётчиком. Материальный баланс по углероду принимали удовлетворительным при значении не ниже 98%.

Стабильность наиболее активных катализаторов оценивали при постоянной температуре (300–320 °С) в течение 40–50 ч при тех же параметрах потока и давления, что и в испытаниях активности.

2.5.5. Паровой риформинг метанола

Паровой риформинг метанола проводили при атмосферном давлении на проточной установке в трубчатом реакторе из нержавеющей стали в диапазоне температур 200–400 °С. Навеску катализатора (300 мг) смешивали с гранулированным кварцем фракции 1–3 мм и помещали в реактор. Нагрев осуществляли в резистивной электрической печи в токе Ar (20 см³/мин). Смесь метанола с дистиллированной водой в мольном соотношении 1:1 подавали через испаритель инфузионным насосом Instilar 1488 Dixon с расходом 1,5 см³/ч. Непрореагировавшие метанол и воду конденсировали в охлаждаемом до +1 °С сборнике. Неконденсируемые продукты реакции анализировали на газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности (газ-носитель – гелий), используя колонки с неподвижными фазами Porapak T для воды, метанола и других оксигенатов и активированный уголь для СО и СО₂. Содержание водорода и метана определяли на хроматографе Хром-4 с детектором по теплопроводности и колонкой с цеолитом СаА (аргон использовали в качестве транспортного газа).

2.5.6. Температурно-программируемые методы

Восстановительную и окислительную способность материалов, а также адсорбцию газов исследовали методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ), температурно-программируемого окисления (ТПО).

Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂) выполняли на приборе AutoChem 2950HP (Micromeritics). Перед анализом катализатор (100 мг)

выдерживали при 400 °С в течение 30 мин в токе Ar и охлаждали до 50 °С, после чего восстановление проводили в токе 8% H₂ + 92% Ar (30 мл/мин) в диапазоне 50–650 °С со скоростью нагрева 10 К/мин. Для повторного цикла катализатор без выгрузки окисляли при 400 °С в токе воздуха в течение 30 мин и повторяли измерение. Поглощение H₂ рассчитывали в программе AutoChem HP.

В отдельных случаях проводили циклические измерения ТПВ и ТПО. Навеску около 8 мг вакуумировали при 60 °С до остаточного давления 10⁻⁵ Торр, после чего в реактор напускали водород (для ТПВ) или кислород (для ТПО) до давления около 1 Торр. Давление измеряли мембранным датчиком Pfeiffer CCR 364, между реактором и датчиком располагали ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Температуру повышали со скоростью 10 °С/мин. Количество поглощённого газа определяли по его убыли в реакторе с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона, а профили ТПВ и ТПО получали дифференцированием зависимости количества поглощённого газа от температуры. Измерения проводили попеременно (H₂-ТПВ и O₂-ТПО) до воспроизводимости профилей (как правило, 4–5 циклов).

2.5.7. Расчёт каталитических характеристик

Конверсию CO рассчитывали как:

$$X = 1 - f(CO)_{\text{вых}} / f(CO)_{\text{вх}},$$

где $f(CO)_{\text{вх}}$ и $f(CO)_{\text{вых}}$ – расход CO на входе в слой катализатора и на выходе из него соответственно.

Конверсию CO₂ рассчитывали как:

$$X(CO_2) = (f(CO_2)_{\text{вх}} - f(CO_2)_{\text{вых}}) / f(CO_2)_{\text{вх}},$$

где $f(CO_2)_{\text{вх}}$ и $f(CO_2)_{\text{вых}}$ – мольные расходы CO₂ на входе и выходе реактора.

Селективность по продуктам реакции рассчитывали как

$$S_j = v_j \cdot X_j / \sum v_j \cdot X_j,$$

где ν_j – стехиометрический коэффициент j -го продукта, X_j – его концентрация на выходе реактора.

Удельную скорость реакции определяли как отношение изменения мольного расхода CO_2 к массе катализатора. Частоту оборотов (turnover frequency, TOF) рассчитывали как число молей CO_2 , превращённых на один моль металла в час, относя её к полному числу атомов металла. Значения TOF определяли при 380 °C. Материальный баланс по углероду во всех экспериментах поддерживали на уровне не ниже 98%.

Глава 3. Наночастицы Ag на h-BN: полиольный синтез, структура и окисление CO/метанола

Постановка задачи

Гексагональный нитрид бора традиционно рассматривается как химически инертный носитель, роль которого часто сводится к диспергированию частиц активной фазы. Вместе с тем остаётся открытым вопрос о возможности влияния h-BN на структуру и свойства активной фазы в каталитическом процессе.

Настоящая глава посвящена синтезу и систематическому исследованию гетерогенных наноматериалов на основе наночастиц гексагонального нитрида бора (НЧ BN), полученных плазмохимическим методом, и наночастиц серебра (НЧ Ag), а также их применению в окислительных каталитических процессах: окислении метанола и окислении монооксида углерода. Целью работы, представленной в главе, являлось установление того, как химическое состояние поверхности и морфология h-BN определяют структуру, дисперсность и каталитические свойства НЧ Ag, включая установление роли границы раздела B–O–Ag в адсорбции и активации молекулярного кислорода.

Для достижения поставленной цели исследования последовательно был решен ряд задач. Так, было установлено влияние химического состояния поверхности носителя на структуру и каталитическую активность Ag/BN в реакции окисления метанола. Затем было изучено влияние состава среды синтеза на структуру и активность в реакции окисления CO. Был изучен механизм химических превращений в ходе полиольного синтеза и устанавливали роль морфологии носителя. Также был оценен вклад носителя в стабилизацию НЧ Ag в ходе синтеза и каталитических испытаний [162–165].

3.1 Влияние химического состояния поверхности носителя на структуру и свойства Ag/BN

Было выдвинуто предположение о том, что присутствие оксида бора B_2O_3 на поверхности НЧ BN является благоприятным фактором для осаждения НЧ Ag в сравнении с чистой (без оксида) поверхностью h-BN. Для проверки этого предположения параметры синтеза гетерогенных структур Ag/BN фиксировали, тогда как химическое состояние поверхности носителя систематически варьировали путём изменения режима предварительного отжига НЧ BN, полученных плазмохимическим методом. Были выбраны следующие режимы отжига: высокотемпературный отжиг в вакууме при температуре 1500–1600 °C в течение 90 мин с последующим окислительным отжигом на воздухе при 1100 °C в течение 1, 5, 10 мин.

3.1.1 Химическое состояние поверхности наночастиц h-BN

Анализ ИК-спектров НЧ BN после различных режимов предварительной обработки позволил проследить изменения химического состояния их поверхности (Рисунок 3.1.1). Группа пиков поглощения в диапазоне 540–750 см⁻¹ соответствует колебаниям связей O–B–O и свидетельствует о присутствии оксида бора B₂O₃ на поверхности частиц [166]. Установлено, что исходные (необработанные) НЧ BN, а также частицы, подвергнутые отжигу при 1100 °C на воздухе в течение 5 и 10 мин, демонстрируют выраженный сигнал B₂O₃, тогда как после высокотемпературного вакуумного отжига при 1600 °C (в течение 1,5 ч) и после дополнительного кратковременного (1 мин) отжига на воздухе интенсивность характеристических пиков оксида бора оказывается ниже порога обнаружения. В исходных НЧ BN оксид бора является следствием особенностей плазменного синтеза порошка и медленного гидролиза на воздухе в ходе хранения, тогда как в образцах, дополнительно отожжённых на воздухе, его образование обусловлено окислением поверхности h-BN. Сравнительный анализ ИК-спектров гетерогенных структур Ag/BN и исходных носителей показал, что после синтеза интенсивность пиков O–B–O существенно снижается вследствие частичного растворения B₂O₃ в дистиллированной воде в ходе отмывочной стадии. Тем не менее полного исчезновения пиков оксида не наблюдается: следовые количества B₂O₃ сохраняются на поверхности даже после отмывки. Данный результат подтверждён анализом дифференциальных (второй производной) ИК-спектров, обеспечивающих более надёжное отделение перекрывающихся пиков.

Для количественной оценки содержания B₂O₃ на поверхности НЧ BN после различного времени отжига на воздухе был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) (Рисунок 3.1.2). Навеску образца в установке для ТГА нагревали до 1100 °C в атмосфере аргона, после чего газовый поток переключали на смесь 20% O₂ / 80% Ar и регистрировали изменение массы. Установлено, что в первые несколько минут процесса окисления прирост массы незначителен.

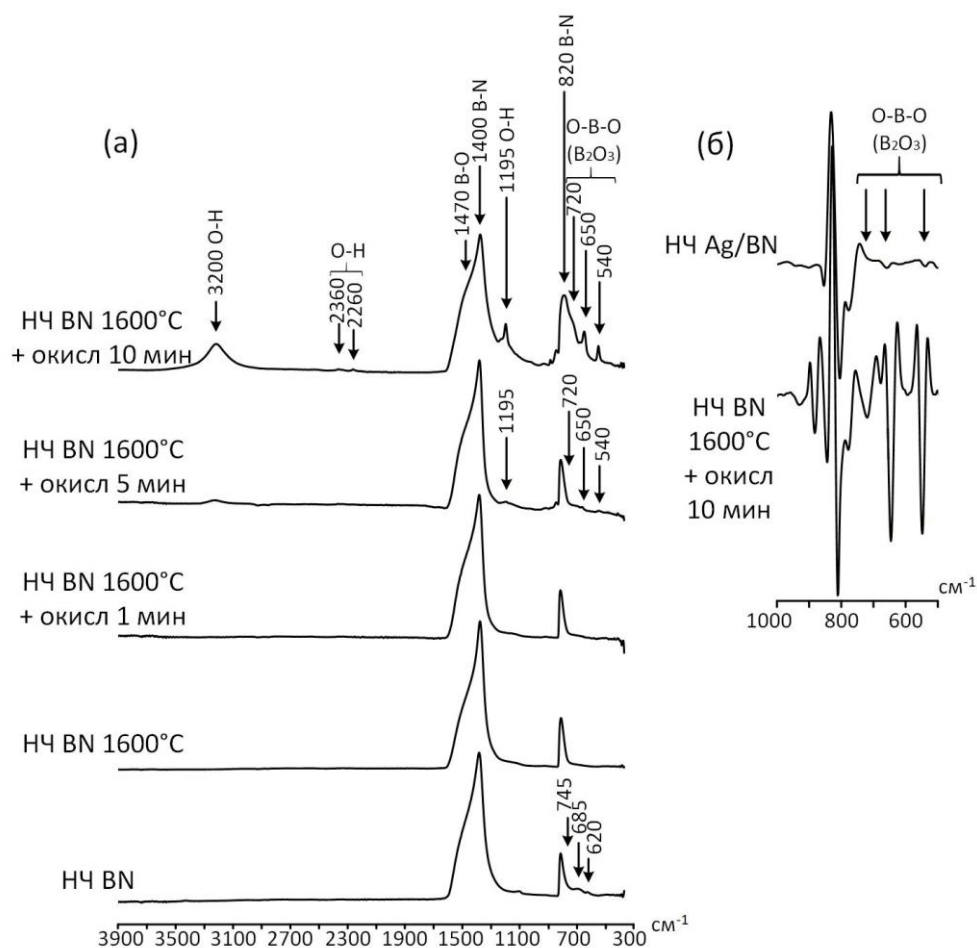


Рисунок 3.1.1 ИК-спектры образцов исходных НЧ BN, а также НЧ BN после различных видов ТО (а), дифференциальные ИК-спектры НЧ BN после ТО, а также гетерогенных наноструктур Ag/BN на их основе (б).

Наиболее интенсивное возрастание массы наблюдается в интервале 5–10 мин, а начиная примерно с 15 мин кривая выходит на плато. Отжиг в течение 1 мин при 1100 °С приводит к пренебрежимо малому приросту массы. Отжиг продолжительностью 5 мин обеспечивает прирост массы около 7%, что коррелирует с появлением отчётливых пиков B_2O_3 в ИК-спектре. После 10 мин отжига прирост массы достигает почти 30%, что соответствует наиболее интенсивным пикам оксида. Полученные ТГА-данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии и указывают на нелинейную зависимость скорости окисления BN от времени выдержки на воздухе.

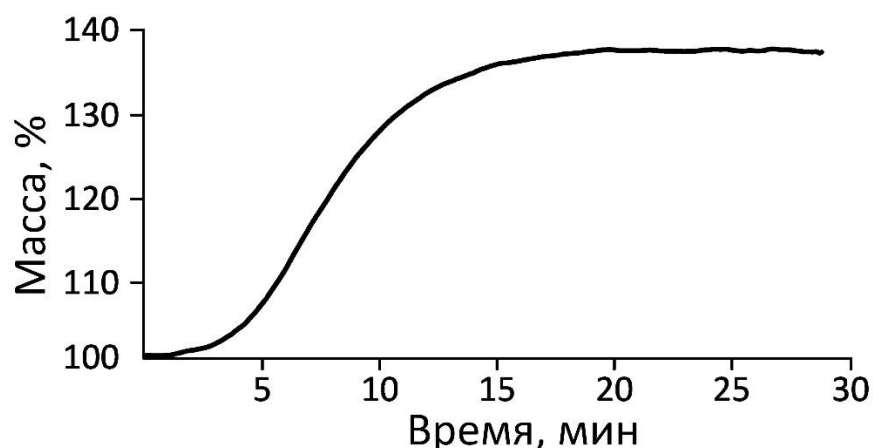


Рисунок 3.1.2 Зависимость изменения массы НЧ BN в ходе отжига на воздухе при температуре 1100 °C от времени.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовано химическое состояние поверхности НЧ BN с максимальным содержанием оксида бора (после 10 мин отжига на воздухе) до и после обработки дистиллированной водой и полиэтиленгликолем (ПЭГ). Спектр B 1s разложен на четыре компоненты: основной пик при 190,8 эВ (атомы бора в окружении только атомов азота, характерном для чистого h-BN), пик при 191,6 эВ (фаза BNO – промежуточное соединение между h-BN и B₂O₃), пик при 192,9 эВ (субоксид бора BO) и пик при ~194 эВ (B₂O₃). Спектр N 1s разложен на две компоненты, также относящиеся к фазам h-BN и оксинитрида BNO. Показано, что промывка в дистиллированной воде приводит к удалению как B₂O₃, так и BO, тогда как обработка в ПЭГ обеспечивает удаление только B₂O₃. После промывки пики BN и BNO в спектре N 1s смещаются на 0,3 эВ в сторону меньших энергий связи, что свидетельствует об уменьшении доли кислорода в фазе BNO. Стоит отметить, что для пика B1s разделение на четыре компоненты является скорее исключением. Часто сигнал субоксида бора обладает низкой интенсивностью и тогда разложение проводят при помощи трех основных компонент: BN, BNO, B₂O₃.

3.1.2 Структура гетерогенных материалов Ag/BN

Результаты ПЭМ и СПЭМ позволили выявить существенные различия в структуре гетерогенных материалов в зависимости от предварительной обработки носителя (Рисунок 3.1.3). НЧ Ag на поверхности исходного (необработанного) h-BN имеют значительно больший размер (20–70 нм) с широким разбросом, тогда как НЧ Ag на поверхности h-BN после высокотемпературного вакуумного отжига характеризуются размером 5–20 нм и более узким распределением. Статистический анализ ПЭМ-изображений подтвердил, что

для образцов с отожжёнными носителями (вне зависимости от наличия и длительности последующего окисления на воздухе) типичный размер НЧ Ag не превышает 10 нм, при этом дополнительный отжиг подложки на воздухе не влияет на размер НЧ Ag, однако существенно изменяет их концентрацию и равномерность распределения на поверхности носителя. СПЭМ-изображение и соответствующее ЭДС-картирование образца с НЧ Ag на поверхности h-BN после 5 мин отжига на воздухе подтвердили равномерное покрытие поверхности НЧ BN мелкими НЧ Ag размером 3–10 нм. ПЭМ-анализ высокого разрешения отдельной НЧ Ag позволил определить характерные межплоскостные расстояния: $d_1 = 0,231$ нм и $d_2 = 0,202$ нм, что соответствует плоскостям (200) и (111) ГЦК-серебра ($d(200) = 0,232$ нм, $d(111) = 0,204$ нм). Угол между отмеченными кристаллографическими направлениями составил 55° , что дополнительно подтверждает ГЦК-структуру НЧ Ag.

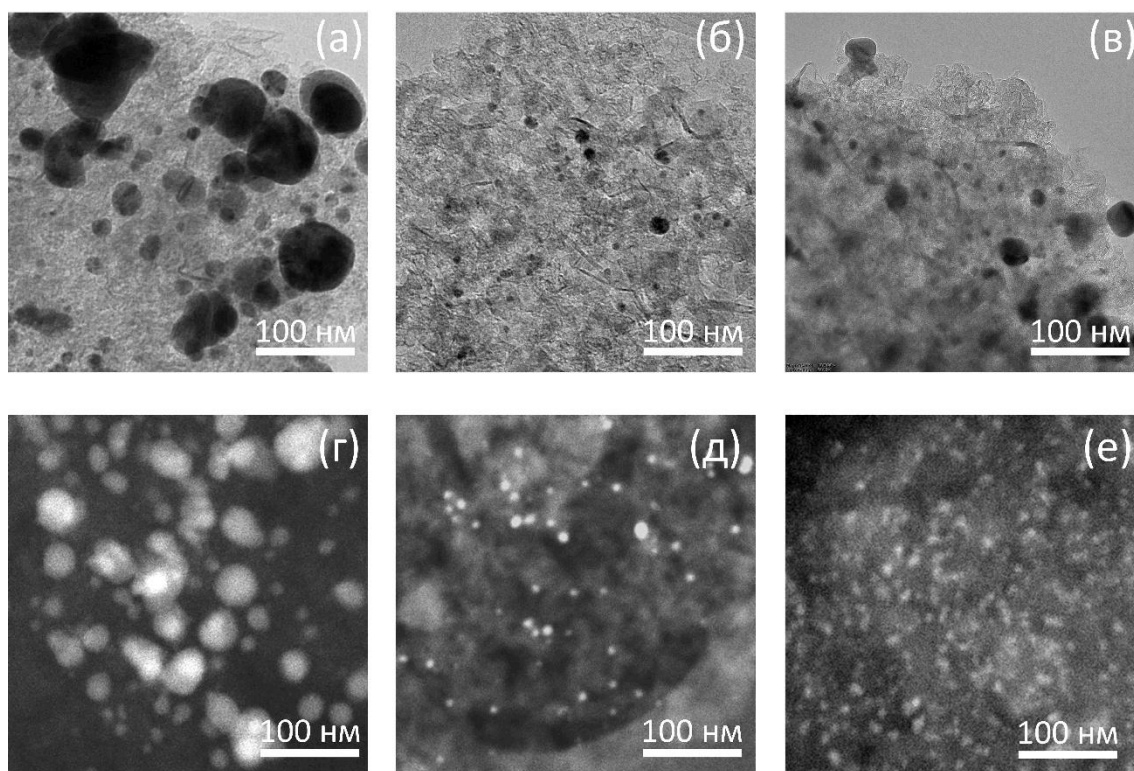


Рисунок 3.1.3 ПЭМ (а–в) и СПЭМ (г–е) изображения гетерогенных структур Ag/BN на основе необработанных НЧ BN (а,г), НЧ BN, отожженных при 1600 °C в вакууме (б, д), НЧ BN, отожженных при 1600 °C в вакууме и затем при 1100 °C на воздухе в течение 5 мин (в, е).

На полученных рентгенограммах образца на основе необработанного h-BN присутствовало два узких интенсивных пиков, относящихся к плоскостям Ag(111) и Ag(200). Их присутствие свидетельствует о достаточно большом количестве относительно крупных НЧ Ag (Рисунок 3.1.4). Для образца на основе h-BN, подвергнутого

предварительному высокотемпературному отжигу в вакууме, пик Ag(200) полностью исчезает, а интенсивность Ag(111) существенно снижается при одновременном уширении, что указывает на уменьшение размера НЧ, осаждённых на данную подложку. Среди образцов, полученных на основе подложки с кратковременным окислением при 1100 °С, наиболее выраженный пик Ag(111) наблюдается для образца после 5 мин отжига на воздухе. Анализ пика BN(002) показал, что комбинация высокотемпературного отжига в вакууме и последующий отжиг на воздухе приводит к росту кристалличности структуры h-BN [167]. Пик BN(002) становится более интенсивным с увеличением времени окислительного отжига. Предположительно, это связано с тем, что В₂О₃, находящийся в жидкой фазе при во время отжига (оксид находится в жидком состоянии уже при 450 °С) стимулирует диффузионные процессы в h-BN, в результате чего дефектность объема материала снижается, хотя дефектность поверхности частиц h-BN, вероятно, возрастает.

РФЭС-анализ спектров Ag 3d показал, что серебро во всех образцах находится в металлическом состоянии без детектируемых количеств оксида (Рисунок 3.1.5). Интенсивность пиков Ag 3d убывает в ряду: необработанный носитель > носитель после 5 мин отжига > носитель после 1 мин отжига > носитель после вакуумного отжига > носитель после 10 мин отжига. Для образцов с мелкими НЧ Ag пики Ag 3d смещены в сторону больших энергий связи (369,2 эВ) по сравнению с образцом на необработанном носителе (368,8 эВ). Данный сдвиг обусловлен уменьшением координационного числа атомов Ag в наночастицах по сравнению с объёмным металлом. Этот эффект хорошо известен для металлических наночастиц на оксидных подложках [168]. Количественный анализ содержания Ag методами СЭМ-ЭДС и РФЭС подтвердил, что образец с носителем после 5 мин окислительного отжига содержит наибольшее количество НЧ серебра малого размера среди всех образцов с предварительно отожжёнными носителями (Таблица 3.1.1).

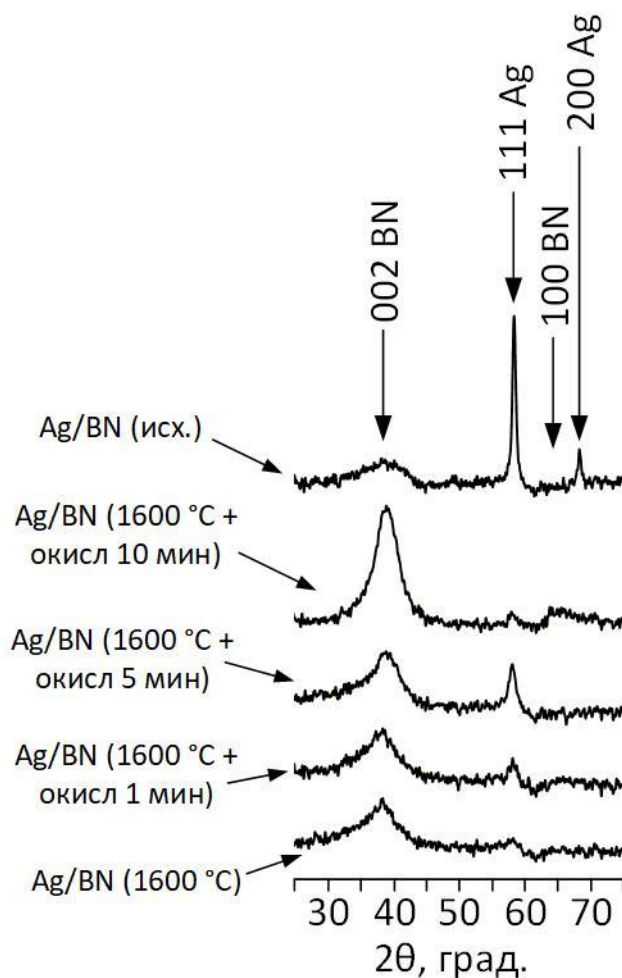


Рисунок 3.1.4 Рентгенограммы гетерогенных структур на основе как исходных необработанных НЧ BN, так и НЧ BN, полученных в результате различных режимов термообработки.

Для объяснения экспериментально наблюдаемой зависимости концентрации НЧ Ag от состояния поверхности носителя сотрудниками лаборатории «Цифрового материаловедения» научно-исследовательского центра «Неорганические Наноматериалы» НИТУ МИСИС было проведено моделирование адгезии НЧ Ag к поверхности h-BN. Рассматривались системы Ag(111)/h-BN(0001) и Ag(111)/B₂O₃(100). Расчёты показали, что энергия адгезии Ag к поверхности h-BN составляет всего 0,04 эВ/Å², что соответствует взаимодействию ван-дер-ваальсового типа и объясняет плохое смачивание поверхности BN серебром [169].

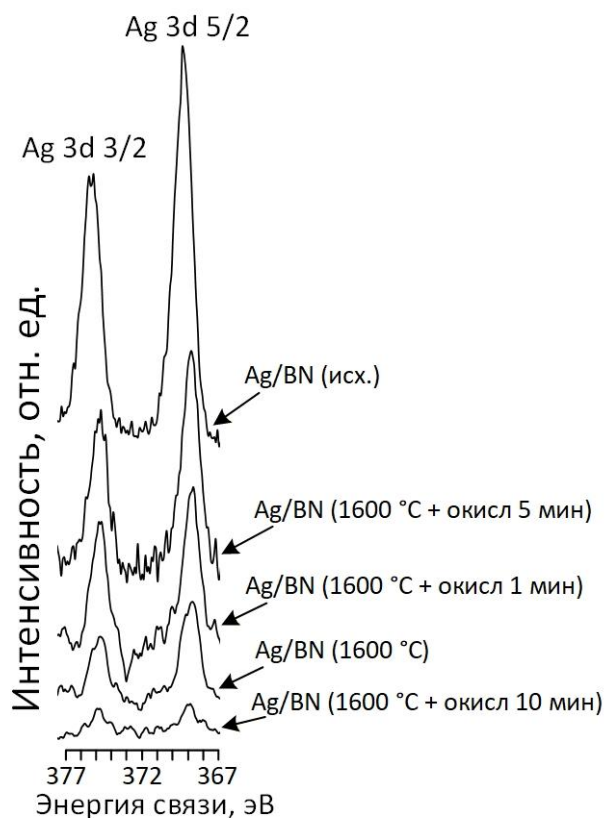


Рисунок 3.1.5 РФЭС спектры Ag 3d высокого разрешения гетерогенных структур на основе как исходных необработанных НЧ BN, так и НЧ BN, полученных в результате различных режимов термообработки.

Таблица 3.1.1 Сравнение концентрации серебра в объеме катализатора (ЭДС) и на поверхности (РФЭС)

Образец	ЭДС Ag, ат.%	РФЭС Ag, ат.%
Ag/BN на основе исх. НЧ BN	1,7-2,0	1,01
Ag/BN на основе НЧ BN (отжиг 1600 °C вак.)	0,1-0,2	0,29
Ag/BN на основе НЧ BN (отжиг 1600 °C вак. + отжиг 1100 °C воздух 1 мин)	0,3-0,4	0,45
Ag/BN на основе НЧ BN (отжиг 1600 °C вак. + отжиг 1100 °C воздух 5 мин)	0,3-0,4	0,67
Ag/BN на основе НЧ BN (отжиг 1600 °C вак. + отжиг 1100 °C воздух 10 мин)	0,1-0,2	0,04

Напротив, энергия адгезии Ag к B_2O_3 значительно выше ($0,17 \text{ эВ/\text{\AA}^2}$) и сопровождается образованием ковалентной связи на границе раздела, что подтверждается

картами перераспределения электронной плотности. Таким образом, присутствие B_2O_3 на поверхности НЧ BN является ключевым фактором, обеспечивающим закрепление НЧ Ag на носителе: рост содержания оксида бора (до некоторого предела) приводит к увеличению плотности адсорбированных НЧ Ag.

3.1.3 Каталитическая активность и стабильность в окислении метанола

Каталитическую активность гетерогенных материалов оценивали по реакции окисления метанола в проточном реакторе со стационарным слоем. Перед испытаниями все образцы проходили активационный отжиг в потоке 10% O_2 / 90% N_2 при температуре до 500 °C. С целью оценки процессов, протекающих в образце в ходе активации, был проведен ТГА-анализ, имитирующий условия активации. Результаты ТГА показали, что в диапазоне 150–350 °C образец теряет более 10% исходной массы: потери связаны с удалением побочных продуктов синтеза (ПЭГ, изопропанол, адсорбированная вода). Без предварительной активации поверхностно-активные примеси блокируют каталитические центры и существенно снижают активность.

Критерием каталитической активности служила температура полной (100%) конверсии метанола. Наилучший результат продемонстрировал образец, полученный на основе h-BN, подвергнутого окислительному отжигу в течение 5 мин: полная конверсия достигается при температуре около 180 °C (Рисунок 3.1.6). Образцы с носителем после 10 мин отжига и с исходным (необработанным) носителем показали умеренную активность и более высокую температуру 100% конверсии. Анализ зависимости активности от времени окислительного отжига выявил линейный рост активности при увеличении времени отжига до 5 мин с последующим резким падением при 10 мин. Эта закономерность прямо коррелирует с концентрацией НЧ Ag на поверхности носителя, которая убывает в ряду: 5 мин → 1 мин → 10 мин отжига. Низкая активность образца с необработанным носителем объясняется крупным размером НЧ Ag (20–70 нм) и соответственно малой удельной поверхностью каталитических частиц, несмотря на высокое общее содержание серебра.

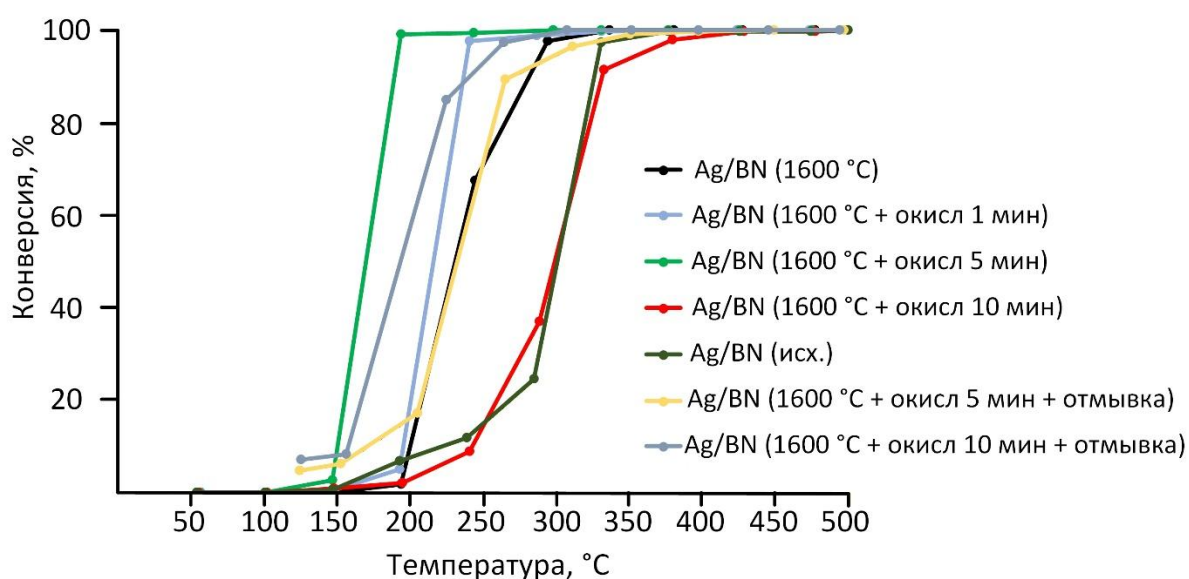


Рисунок 3.1.6 Зависимость величины конверсии метанола от температуры реакции в присутствии катализаторов Ag/BN на основе НЧ BN, подверженных различным типам ТО, исходных НЧ BN, а также НЧ BN, подверженных дополнительной отмывке в дистиллированной воде.

Дополнительная отмывка образцов в дистиллированной воде после окислительного отжига оказывает неоднозначное влияние на каталитическую активность. Образец с носителем, отожжённым 10 мин и промытым водой, демонстрирует более высокую активность при низких температурах (150–200 °C) по сравнению с образцом без отмывки, однако 100% конверсия достигается только при ~300 °C, как и в случае образца без окислительного отжига. Напротив, отмывка образца с носителем после 5 мин отжига снижает каталитическую активность до уровня образца без окислительного отжига. Эти результаты свидетельствуют о том, что поверхностные свойства h-BN после окисления и последующей отмывки приближаются к свойствам катализаторов, полученных на основе h-BN, не подвергнутого термической обработке на воздухе, тем самым подтверждая, что умеренное количество B_2O_3 является необходимым условием для достижения оптимальной каталитической активности. Единственными продуктами реакции окисления метанола во всех исследованных образцах являлись вода и диоксид углерода, что соответствует 100% селективности по CO_2 . Погрешность определения конверсии по пикам 31 и 44 а.е.м. масс-спектра не превышала 2%.

Испытания на стабильность проводились для образца с носителем после 5 мин окислительного отжига при температуре 300 °C в течение 48 ч. В первые 4 ч тестирования

каталитическая активность снижалась незначительно. При увеличении времени испытания до 6 ч наблюдалось ускоренное падение активности: конверсия метанола снизилась до 50% через 14 ч и до нуля через 20 ч, то есть полная деактивация катализатора произошла за 20 ч непрерывной работы (Рисунок 3.1.7). СЭМ-анализ микроструктуры катализатора после испытаний выявил помимо мелких НЧ Ag относительно крупные субмикронные частицы Ag на поверхности НЧ BN (Рисунок 3.1.8). Это свидетельствует о протекании процесса агломерации НЧ Ag в ходе каталитической реакции: укрупнение частиц влечёт за собой уменьшение их удельной поверхности и снижение каталитической активности (Рисунок 3.1.9).

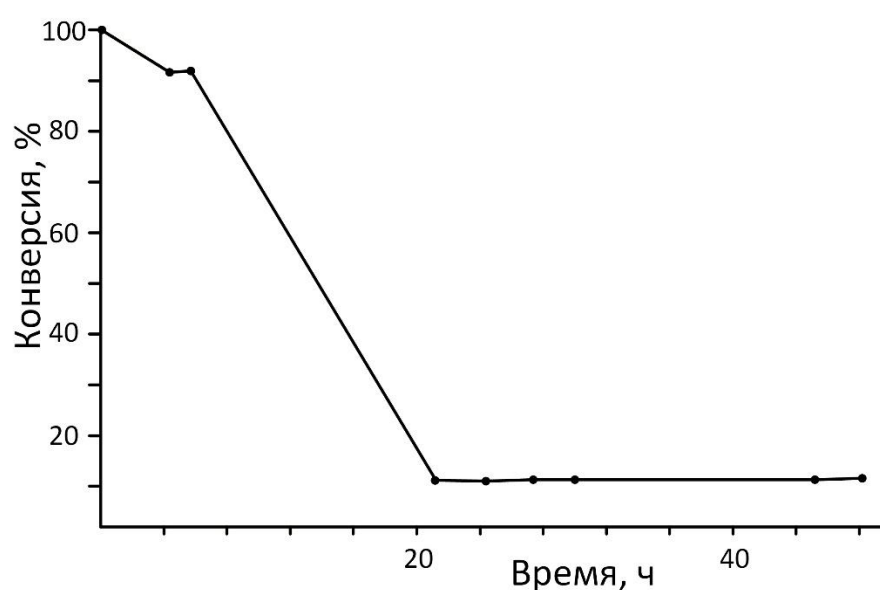


Рисунок 3.1.7 Зависимость величины конверсии метанола от времени реакции при температуре 300 °С для образца Ag/BN, полученного на основе НЧ BN, подвергнутых последовательно отжигу в вакууме при 1600 °С и отжигу на воздухе при температуре 1100 °С в течение 5 мин.

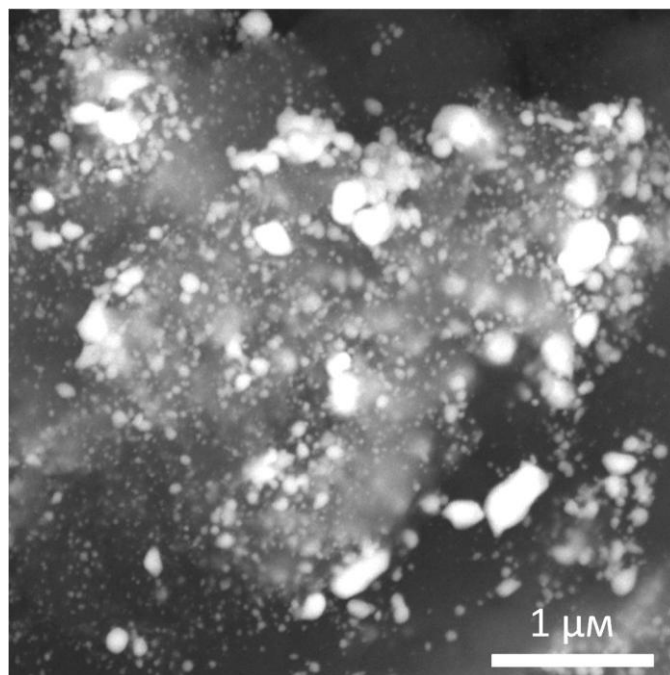


Рисунок 3.1.8 Образец Ag/BN, полученный на основе НЧ BN, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре 1100 °С в течение 5 мин, после испытаний на каталитическую стабильность.

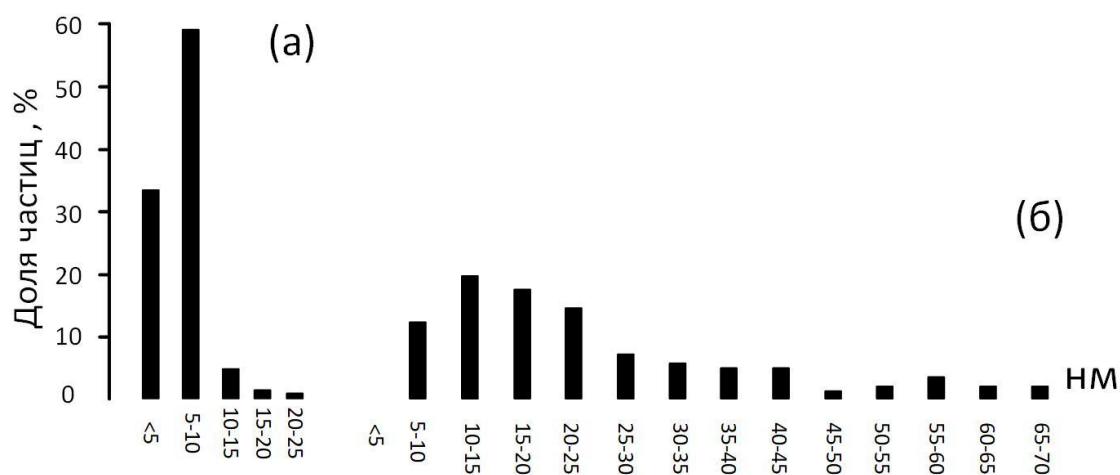


Рисунок 3.1.9 Распределение НЧ Ag по размерам в образце Ag/BN, полученном на основе НЧ BN, подвергнутых отжигу на воздухе при температуре 1100 °С в течение 5 мин, до (а) и после испытаний на каталитическую стабильность (б).

3.2 Влияние среды синтеза на структуру и содержание серебра в Ag/BN

Установив оптимальные условия предварительной обработки носителя, следующим этапом стало изучение влияния состава среды синтеза на структуру гетерогенных материалов и их каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода.

Варьирование среды рассматривается как способ управления формированием частиц активной фазы на НЧ BN. В рамках данного этапа НЧ BN были подвергнуты единой схеме предварительного отжига: высокотемпературный отжиг при 1500–1600 °С в вакууме с последующим отжигом при 1100 °С в течение 5 мин на воздухе для формирования тонкого оксидного слоя на поверхности h-BN. Систематически варьировали соотношение полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) и изопропилового спирта (ИПС) в среде синтеза. В частности, материалы получали в средах: ПЭГ-400, ПЭГ-400 + ИПС в соотношении 1:9, ПЭГ-400 + ИПС в соотношении 1:49, ИПС.

3.2.1 Промежуточные продукты синтеза и роль ПЭГ

Согласно протоколу синтеза гетерогенных структур Ag/BN, после облучения среды синтеза, в которой диспергирован порошок носителя и растворён нитрат серебра, следует стадия отделения осадка путём центрифугирования. Последующую отмывку образца проводят в дистиллированной воде, в которой происходит растворение остаточного ПЭГ и промежуточных продуктов реакции. С целью предотвращения растворения промежуточных продуктов в ряде экспериментов отмывку осуществляли в изопропиловом спирте. СЭМ-анализ образцов после однократной промывки в ИПС выявил два типа структур, сосуществующих в продуктах синтеза: агломераты гетерогенных частиц Ag/BN и субмикронные лентообразные частицы (Рисунок 3.2.1). Количество лентообразных структур убывает по мере снижения концентрации ПЭГ в среде синтеза: при синтезе в чистом ПЭГ ленты присутствуют в наибольшем количестве, при синтезе в смеси с преобладанием ИПС (1 мл ПЭГ на 49 мл ИПС) наблюдаются только их следы, а при синтезе в чистом ИПС лентообразные структуры полностью отсутствуют.

ИК-спектроскопия образцов после однократной промывки подтвердила полимерную природу лентообразных структур: в спектрах образцов, синтезированных в среде с высоким содержанием ПЭГ, отчётливо присутствуют пики поглощения связей C–O–C (1089 см^{-1}), C–H, O–H ($1350, 1250, 940\text{ см}^{-1}$) и C=C (680 см^{-1}), характерные для ПЭГ-400 и его производных, интенсивность этих пиков снижается с уменьшением концентрации ПЭГ (Рисунок 3.2.2) [170].

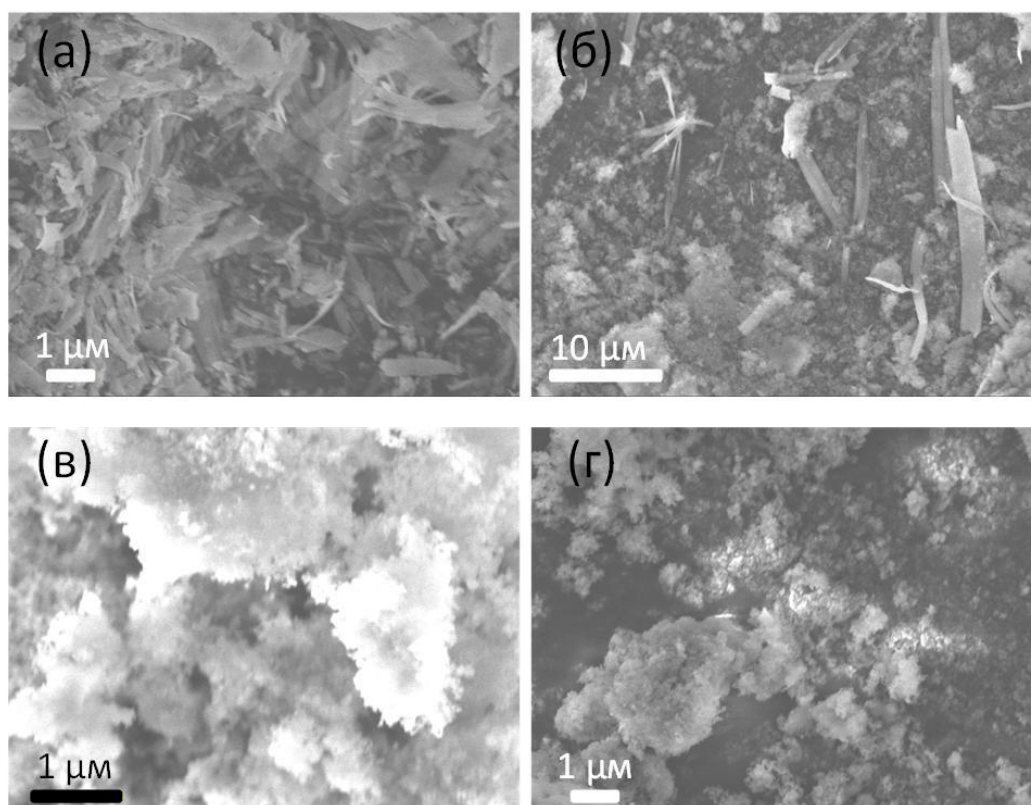


Рисунок 3.2.1 СЭМ изображения образцов Ag/BN, полученных в среде ПЭГ-400 (а), ПЭГ-400 и ИПС в соотношении 1:9 (б), ПЭГ-400 и ИПС в соотношении 1:49 (в), ИПС (г).

Показано, что лентообразные структуры легко растворяются в дистиллированной воде, что дополнительно подтверждает их полимерную основу. Детальное СЭМ-исследование показало, что ширина лентообразных структур достигает 2 мкм, толщина до 100 нм, длина превышает 10 мкм. После мягкого термического воздействия (100 °С, 4,5 ч на воздухе) на поверхности лент становятся видны многочисленные сферические НЧ Ag. ЭДС-картирование подтвердило высокое локальное содержание серебра именно в лентообразных структурах: элементный профиль Ag точно воспроизводит их пространственное расположение (Рисунок 3.2.3). Таким образом, сферические включения на лентах представляют собой НЧ Ag, инкорпорированные в полимерную матрицу.

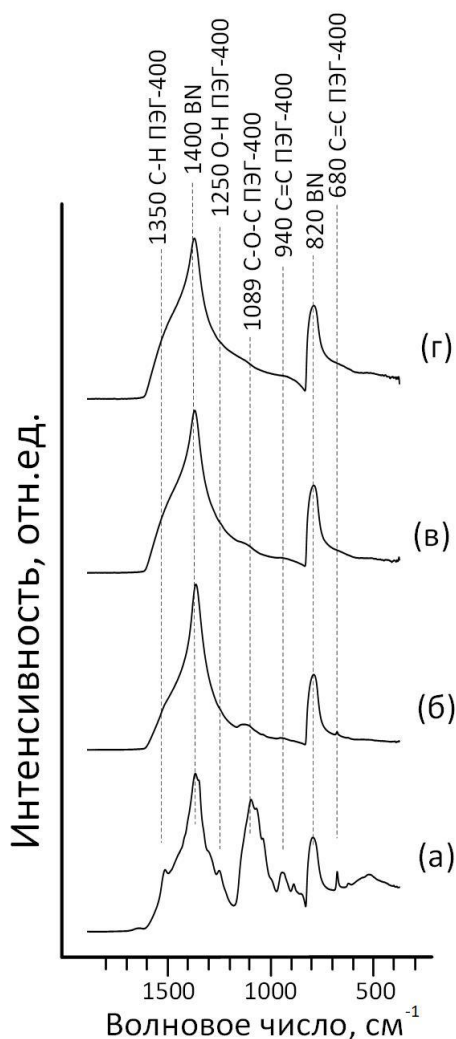


Рисунок 3.2.2 ИК спектры образцов Ag/BN, полученных в среде ПЭГ-400 (а), ПЭГ-400 и ИПС в соотношении 1:9 (б), ПЭГ-400 и ИПС в соотношении 1:49 (в), ИПС (г).

На основании совокупности экспериментальных данных предложена следующая схема образования лентообразных структур. В ходе синтеза ПЭГ выполняет двойную функцию: восстановителя AgNO_3 (наряду с УФ-излучением) и стабилизатора образующихся НЧ Ag. При достаточно высокой концентрации ПЭГ и AgNO_3 высвобождаемые ионы Ag^+ восстанавливаются до металлического Ag или участвуют в реакции с ПЭГ-400 и его производными, в результате чего реализуются два конкурирующих процесса: (i) формирование НЧ Ag на поверхности НЧ BN, (ii) взаимодействие Ag с макромолекулами полимерных соединений с последующей самоорганизацией в крупные ленты с полимерной матрицей (Рисунок 3.2.4) [171].

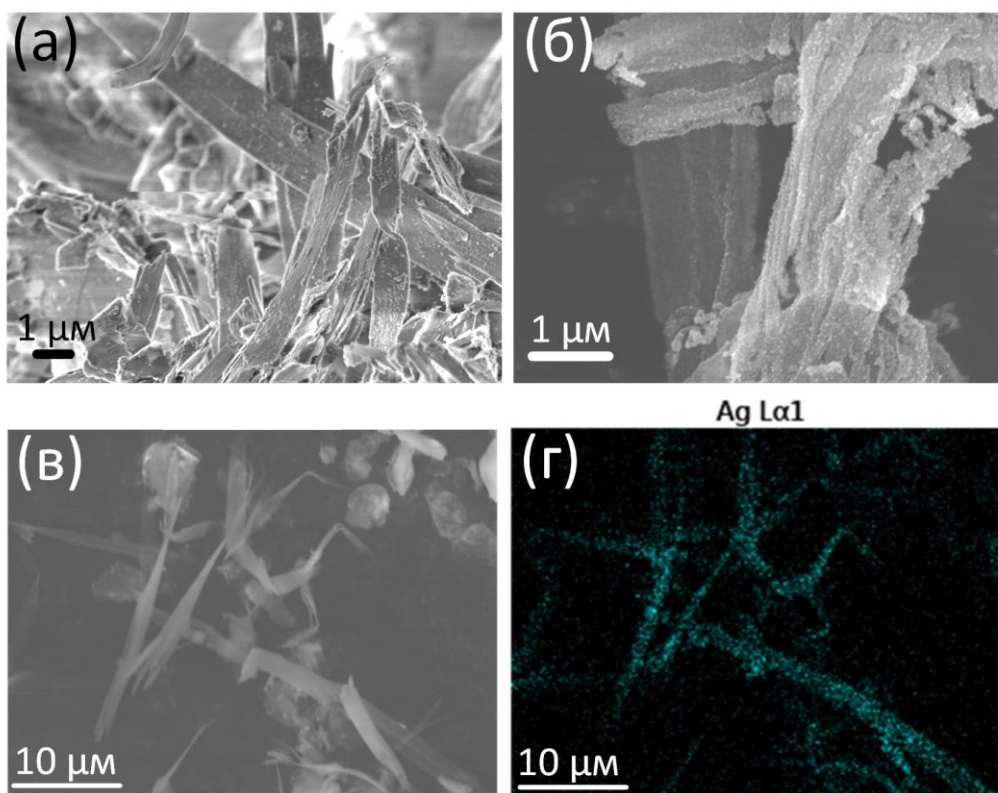


Рисунок 3.2.3 СЭМ изображение лентообразных структур в образце Ag/BN, синтезированном в ПЭГ-400 в режиме вторичных электронов (а,в), аналогичных структур после низкотемпературной обработки в режиме обратно отраженных электронов (б), карта распределения элементов Ag (г).

Таким образом, при высоком содержании ПЭГ значительная часть восстановленного серебра расходуется на формирование побочного продукта синтеза. Снижение концентрации ПЭГ уменьшает долю восстановленного серебра и суммарное количество НЧ Ag в реакционном объёме, но одновременно устраняет конкуренцию за серебро со стороны полимерной матрицы. В то же время НЧ BN проявляют выраженное стабилизирующее действие, поскольку позволяют сохранить малый размер НЧ Ag, синтезированных в среде, обедненной ПЭГ, с пониженными стабилизационными свойствами.

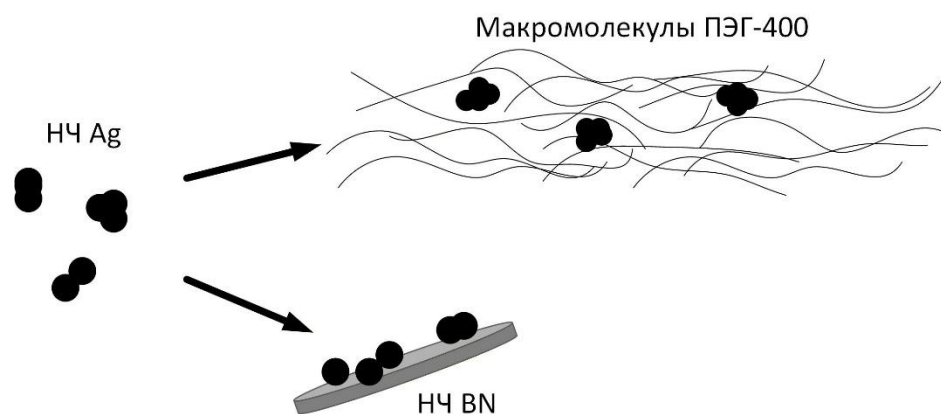


Рисунок 3.2.4 Схема формирования различных элементов структуры системы Ag/BN.

3.2.2 Влияние состава среды на структуру и содержание Ag

ПЭМ- и СПЭМ-анализ гетерогенных структур Ag/BN после трёхкратной промывки дистиллированной водой показал, что наиболее высокая плотность НЧ Ag и наиболее равномерное их распределение по поверхности НЧ BN наблюдаются в образце, синтезированном в чистом ПЭГ (Рисунок 3.2.5).

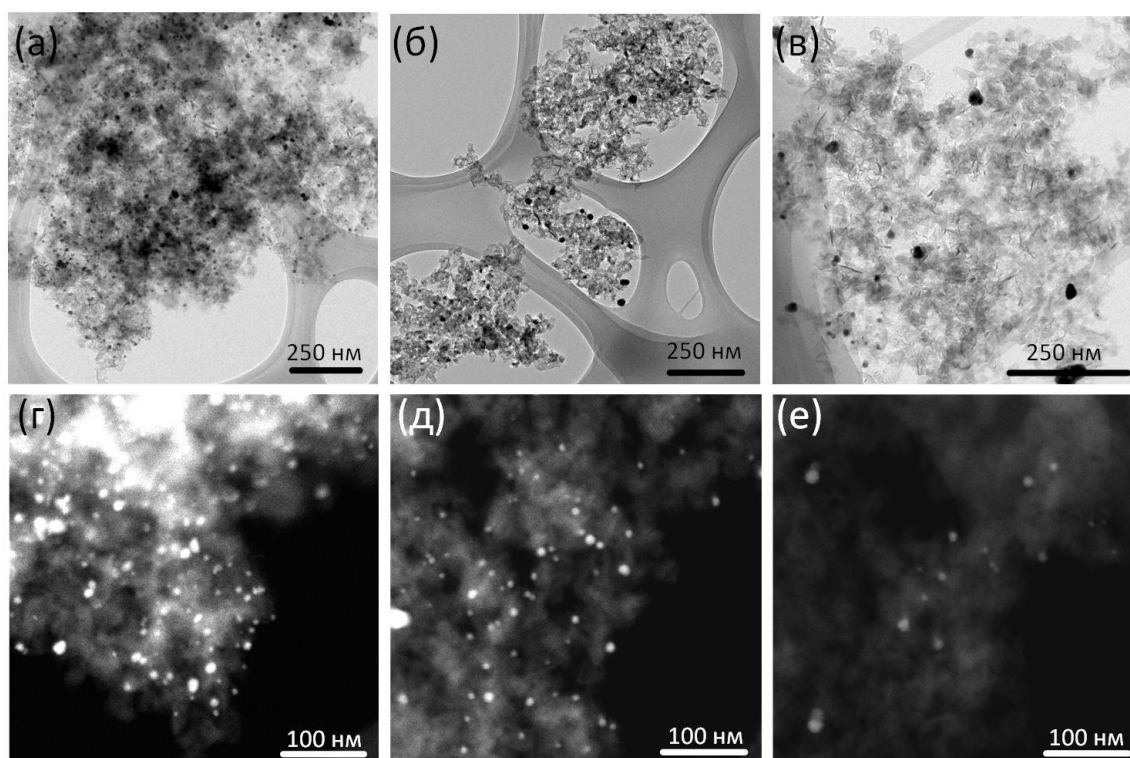


Рисунок 3.2.5 ПЭМ (а-в) и СПЭМ (г-е) изображения образцов Ag/BN, полученных в средах: ПЭГ-400 (а,г), ИПС с добавками ПЭГ-400 (б,д) и ИПС (в,е), подвергнутых отмывке в дистиллированной воде.

НЧ Ag в этом образце характеризуются размером 5–10 нм и плотно покрывают поверхность носителя. В образцах, полученных в смесях ПЭГ/ИПС, плотность и однородность распределения НЧ Ag снижаются: нередко встречаются агломераты НЧ BN, полностью лишённые НЧ Ag (Рисунок 3.2.6).

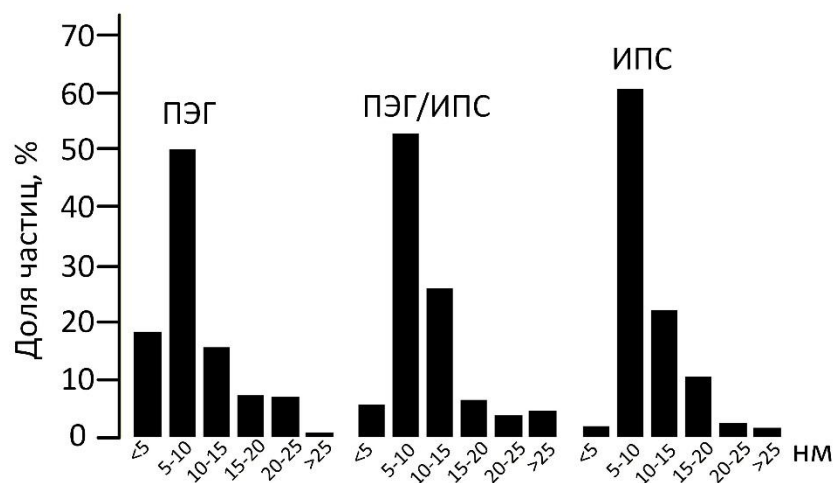


Рисунок 3.2.6 Зависимость распределения НЧ Ag по размерам от среды синтеза.

Образец, синтезированный в чистом ИПС, демонстрирует наименьшую плотность НЧ Ag при сопоставимом размере частиц 5–10 нм. Структура образцов с малыми добавками ПЭГ (5 и 1 мл) обладает схожими особенностями. Кристаллическая структура НЧ Ag в данной серии образцов подтверждена ПЭМ-анализом высокого разрешения: межплоскостные расстояния, определённые по результатам обработки электронных изображений высокого разрешения методом быстрого Фурье превращения (БПФ-паттерна) ($d_1 = 0,235$ нм, $d_2 = 0,207$ нм, $d_3 = 0,141$ нм, $d_4 = 0,122$ нм), соответствуют плоскостям (111), (200), (220) и (311) ГЦК-серебра. Угол между плоскостями (111) составил 110° , что дополнительно подтверждает ГЦК-структуру частиц. ЭДС-картирование показало, что НЧ Ag не содержат значимого количества кислорода, то есть представляют собой металлическое серебро (Рисунок 3.2.7).

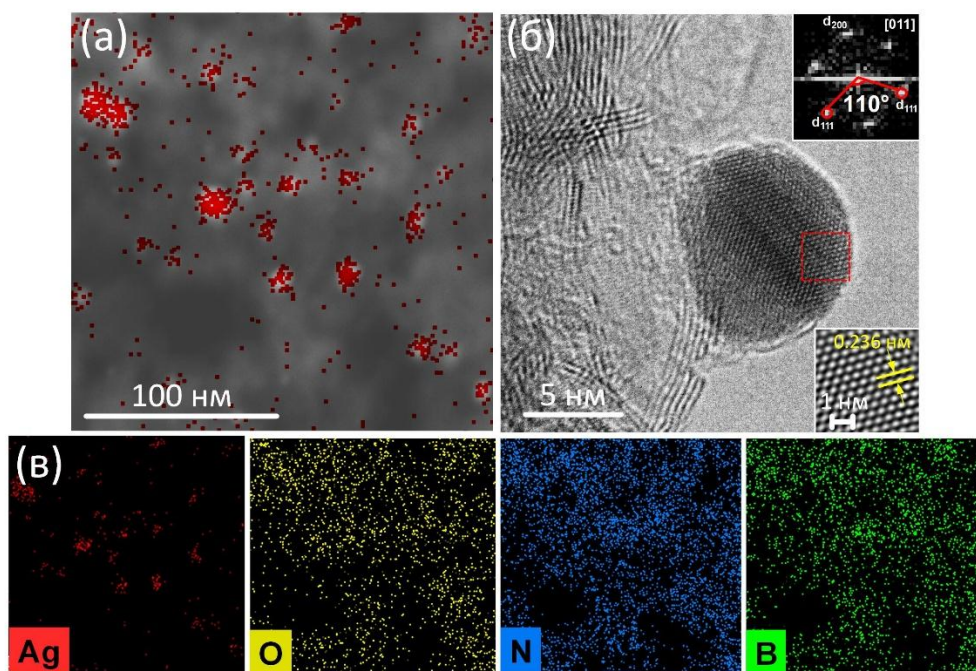


Рисунок 3.2.7 СПЭМ изображение (а), ПЭМ изображение высокого разрешения (б) и карты распределения элементов (в) образца Ag/BN, полученного в ПЭГ-400.

Суммарное содержание серебра, определённое методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), убывает в ряду: синтез в чистом ПЭГ ($1,36 \pm 0,30$ масс.%) $\rightarrow$ смесь ПЭГ/ИПС с малыми (1 мл и 5 мл) добавками ПЭГ ($0,83 \pm 0,03$ масс.% и $0,77 \pm 0,01$ масс.% соответственно) $\rightarrow$ чистый ИПС ($0,63 \pm 0,01$ масс.%). Таким образом образец в чистом ПЭГ содержит более чем вдвое больше серебра по сравнению с образцом в чистом ИПС, а среды, состоящие из ПЭГ и ИПС, приводят к промежуточным значениям содержания Ag.

РФЭС-анализ спектров В 1s и N 1s образцов, синтезированных в средах с содержанием ПЭГ, показал практически идентичные результаты. Только спектры образца, полученного в среде из чистого ИПС, незначительно отличаются. В спектрах В1s выявлены компоненты BN, BNO, B_2O_3 , а в N1s: NB и NBO.

3.2.3 Каталитическая активность в окислении СО и влияние схемы активации

Каталитическую активность всех образцов оценивали по температуре полной (100%) конверсии СО (Рисунок 3.2.8а). В отсутствие предварительной активации наилучший результат демонстрирует образец, синтезированный в чистом ПЭГ: температура полной конверсии СО составила 194 °С, при этом рост конверсии резкий и наблюдается в узком температурном интервале (23 °С). Образцы, синтезированные в смесях ПЭГ/ИПС, показали схожие между собой результаты: $T_{100} = 246\text{--}248$ °С с более

широким интервалом реакции ~ 47 °С. Образец из чистого ИПС уступает по активности: $T_{100} = 311$ °С при интервале 92 °С. Температура начала каталитической реакции практически одинакова для всех образцов без активации, что указывает на однотипность активных центров. Различие между образцами определяется их количеством, то есть концентрацией НЧ Ag на поверхности носителя. Полученные результаты подтверждают, что ПЭГ является предпочтительной средой синтеза даже с учётом того, что значительная часть восстановленного серебра расходуется на образование полимерного побочного продукта.

Для подтверждения определяющей роли размерного фактора НЧ Ag (а не их интегральной концентрации) был синтезирован дополнительный образец с укрупнёнными НЧ Ag размером ~ 100 нм (вместо 5–10 нм) при содержании серебра 4,63 масс.%, более чем втрое превышающем содержание в наиболее активном образце (1,36 масс.%). Этот образец достиг 94% конверсии СО только при 375 °С, результат значительно хуже, чем у образца с наиболее высокими свойствами (194 °С, 100% конверсия). Данный эксперимент показывает, что каталитическая активность определяется в большей степени размерами и равномерностью распределения НЧ Ag, а не суммарным содержанием серебра в катализаторе. Этот вывод согласуется с ранее установленной закономерностью: крупные НЧ Ag (20–70 нм) на необработанных носителях уступают по активности мелким (5–10 нм) частицам, несмотря на более высокое общее содержание Ag.

Влияние различных схем предварительной активации на каталитическую активность материала, синтезированного в чистом ПЭГ, оказалось неоднозначным (Рисунок 3.2.8б,в). Активация путём нагрева до 500 °С в атмосфере O_2 с последующей выдержкой в СО при 250 °С привела к резкому ухудшению каталитических свойств: температурный диапазон реакции расширился с 23 °С (без активации) до 311 °С, а температура 100% конверсии СО превысила 500 °С. Активация при 400 °С в O_2 без последующего восстановления показала промежуточный результат ($T_{100} = 338$ °С), а дополнительное восстановление в H_2 при 200 °С почти не изменило результат ($T_{100} = 333$ °С).

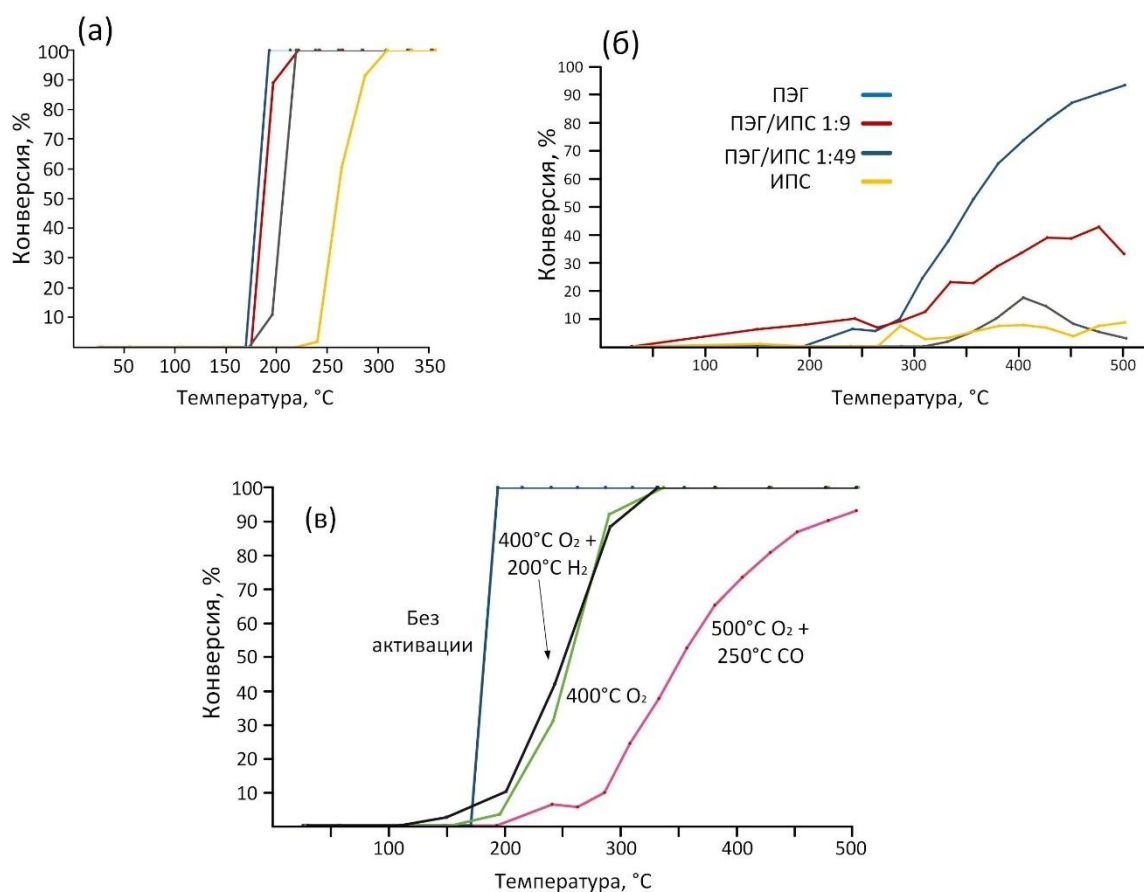


Рисунок 3.2.8 Зависимость конверсии СО от температуры испытаний для образцов Ag/BN, полученных в различных средах, испытанных без активации (а), с активацией при 500 °С в атмосфере кислорода (б), с активацией по различным схемам (в).

Полученные результаты позволяют выявить ключевую роль химического состояния поверхности носителя, благодаря чему высокая конверсия СО может быть достигнута на системе Ag/BN при низком содержании серебра.

Проведено сопоставление каталитических характеристик и параметров стабильности разработанной системы Ag/BN с литературными данными для НЧ Ag на различных носителях (Таблица 3.2.1) [165].

Таблица 3.2.1 Сопоставление каталитических характеристик системы Ag/BN с литературными данными для катализаторов окисления СО на основе Ag [165].

Носитель	Ag, масс. %	T ₉₈₋₁₀₀ , °C	Источник
BN	1,36	194	Настоящая работа
Fe ₂ O ₃	7	200	[172]
Co ₃ O ₄	0,95	120	[173]
CeO ₂	4	98	[174]
CeO ₂	5	266	[175]
CeO ₂	10	135	[176]
CeO ₂	10	150	[177]
CeZr	4,5	350	[178]
FCNT	8,7	60	[179]
CNT	9,5	90	[180]
SiO ₂	0,82	170	[181]
SiO ₂	8	65	[182]
SiO ₂	~5	240	[183]
BN	15	>500	[184]
Al ₂ O ₃	5	200	[185]

Примечание: T – температура испытаний на стабильность; t – суммарная продолжительность испытаний на стабильность; A – каталитическая активность после испытаний на стабильность.

Приведённое сопоставление показывает, что температура полной конверсии СО значительно варьирует от системы к системе. При этом высокая каталитическая стабильность, продемонстрированная для системы Ag/BN, представляет собой важное преимущество, имеющее практическое значение.

3.3 Механизм полиольного синтеза Ag/BN: роль ацетата серебра и морфологии носителя

Как было показано, синтез в среде ПЭГ обеспечивает наиболее высокую концентрацию и равномерность распределения НЧ Ag, а умеренное окисление поверхности

НЧ BN является необходимым условием высокой каталитической активности. Вместе с тем остается невыясненным вопрос химических превращений в системе $\text{AgNO}_3/\text{ПЭГ}/\text{BN}$ в ходе синтеза. Настоящий раздел посвящён установлению последовательности химических реакций при УФ-инициированном разложении AgNO_3 в среде ПЭГ в присутствии носителей двух типов: наночастиц BN (НЧ BN, размером до 50 нм) и микрочастиц BN (МЧ BN, ~5 мкм). Рассмотрено влияние морфологии носителя на размер и распределение НЧ Ag. Исследованы промежуточные соединения серебра, которые формируются на поверхности гетерогенных материалов в ходе синтеза, а также их роль в последующем образовании НЧ Ag. Показано, какие изменения структуры происходят в промежуточных соединениях при низкотемпературном отжиге. Установлено, что этот процесс можно направленно регулировать, изменяя морфологию носителя h-BN.

3.3.1 Химические реакции в ходе синтеза: образование ацетата серебра

Для синтеза гетерогенных катализаторов Ag/BN использовали подложку в виде порошка h-BN как без предварительной обработки, так и обработанную по ранее установленной методике двухэтапного отжига для формирования на поверхности частиц тонкого окисленного слоя. С целью более детального изучения промежуточных продуктов синтеза отмывку части образцов проводили не в дистиллированной воде, а в изопропиловом спирте. Анализ структуры проводили как для образцов в состоянии «после синтеза», так и для образцов, подвергнутых дополнительной термической обработке на воздухе (температура до 150 °C) с целью термического разложения промежуточных продуктов синтеза.

По результатам РФА было выявлено три составляющих в образцах обоих типов как на основе НЧ BN, так и МЧ BN: h-BN, металлическое Ag и ацетат серебра CH_3COOAg (Рисунок 3.3.1). Пики ацетата серебра особенно отчётливы в образцах, не подвергнутых дополнительному низкотемпературному отжигу. Наличие ацетатных пиков подтверждено ИК-спектроскопией: пики при 1515, 673 и 619 см^{-1} отнесены к ацетатным группам [186]. Интенсивность ацетатных пиков монотонно снижается с ростом температуры и времени отжига, проводимого после синтеза, и полностью исчезает в образцах, отожжённых при 150 °C в течение 24 ч (Рисунок 3.3.2).

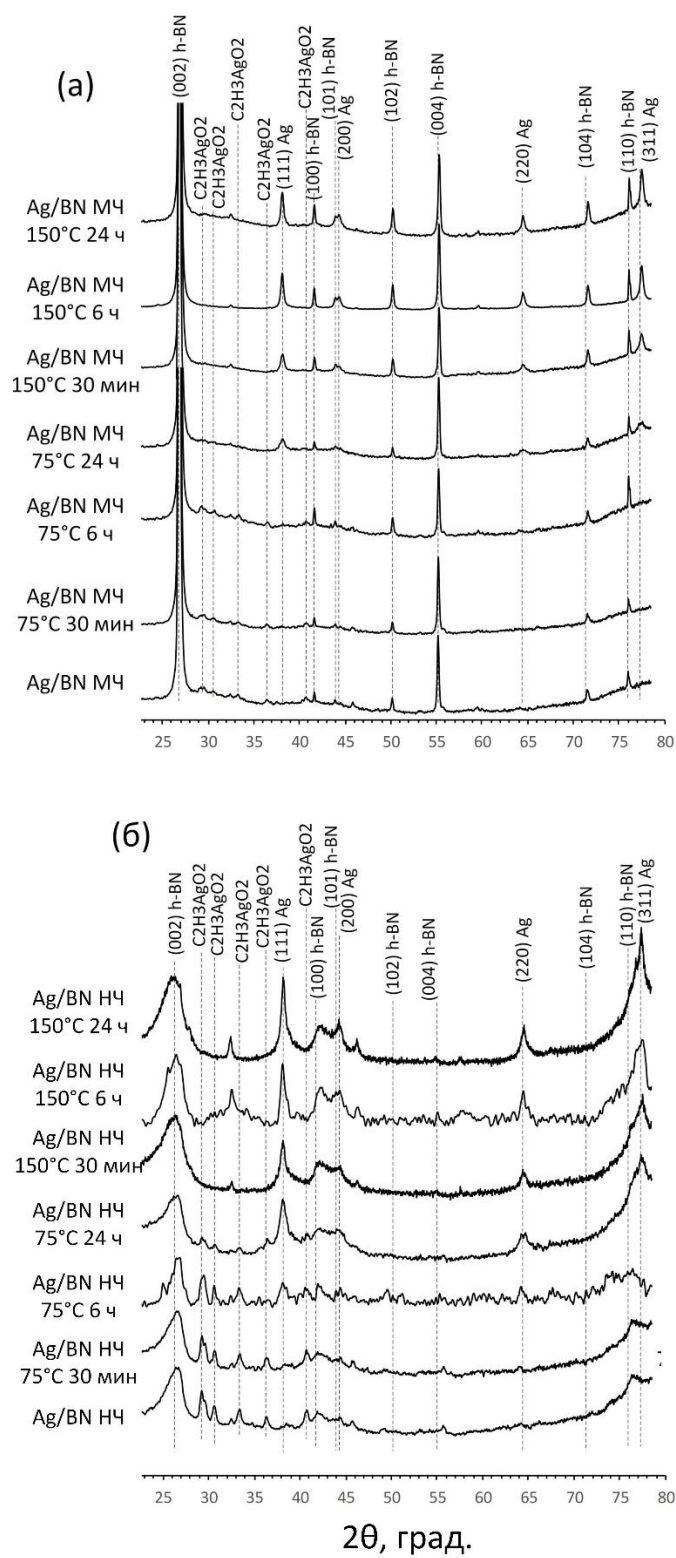


Рисунок 3.3.1 Рентгенограммы образцов Ag/BN на основе HЧ BN (а) и MЧ BN (б) как в исходном состоянии, так и после различных режимов низкотемпературной ТО.

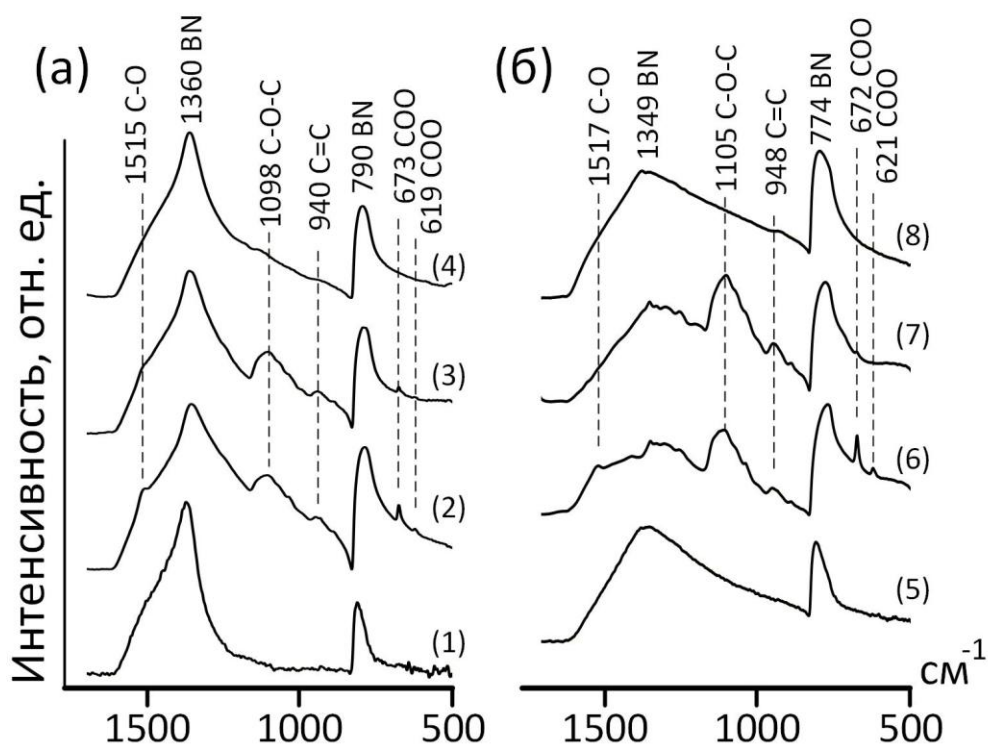


Рисунок 3.3.2 ИК спектры образцов НЧ BN (а) и МЧ BN (б), а также гетерогенных структур на их основе в различных состояниях: исходные НЧ BN (1), Ag/BN(НЧ) (2), Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч (3), Ag/BN(НЧ) 150 °С 24 ч (4), МЧ BN (5), Ag/BN(МЧ) (6), Ag/BN(МЧ) 75 °С 24 ч (7), Ag/BN(МЧ) 150 °С 24 ч (8).

Результаты ПЭМ высокого разрешения позволили подтвердить присутствие ацетата серебра в образцах до отжига: межплоскостное расстояние 3,08 Å, измеренное на отдельных кристаллических включениях, хорошо соответствует значению, известному для CH_3COOAg (Рисунок 3.3.3). Межплоскостные расстояния 2,32 Å и 3,33 Å, определённые на отдельных частицах, соответствуют плоскости (111) ГЦК-серебра и плоскости (002) h-BN соответственно. Статистический анализ ПЭМ-изображений показал, что размеры начальных НЧ Ag в полимерной матрице составляют преимущественно 1–4 нм и близки для образцов как на основе НЧ BN, так и на основе МЧ BN, что свидетельствует о формировании значительной доли исходных НЧ Ag в полимерной матрице. Вместе с тем морфология носителя влияет на степень его взаимодействия с полимерной матрицей, а также равномерность распределения частиц активной фазы.

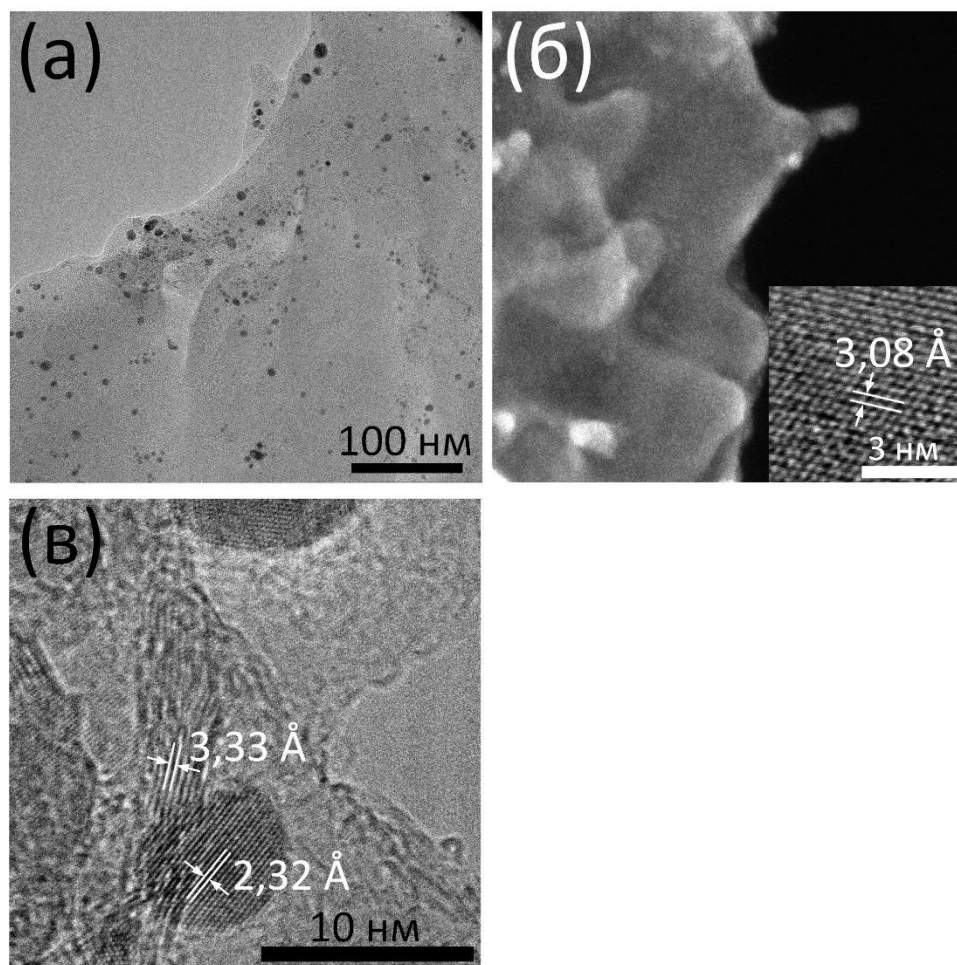


Рисунок 3.3.3 ПЭМ изображения образцов Ag/BN(МЧ) (а) и Ag/BN(НЧ) с коррекцией аберраций (б) и высокого разрешения (в).

3.3.2 Изменения структуры при отжиге после синтеза

Результаты СЭМ-анализа образцов, подвергнутых отжигу при разных температурах, позволили выявить выраженную зависимость скорости деградации полимерной матрицы от температуры (Рисунок 3.3.4 и 3.3.5). При 75 °С даже после 24 ч отжига следы полимерных лент с признаками усадки и повышенной пористостью сохраняются на поверхности h-BN. При 150 °С деградация полимера резко ускоряется: уже через 30 мин большинство полимерных структур разрушается, а на поверхности появляются относительно крупные НЧ Ag различной морфологии (сферы, стержни, призмы) [187]. При более длительном отжиге (6 ч при 150 °С) доля НЧ правильной формы снижается, что указывает на переход от полимерно-контролируемого роста к агломерационному. По мере термической деградации полимера его стабилизирующий эффект ослабевает, и дальнейший рост НЧ Ag определяется коагуляционными процессами, приводящими к формированию более крупных и менее правильных по форме частиц. Таким образом полимерная матрица деградирует тем быстрее, чем выше температура отжига (при 150 °С в диапазоне десятков

минут, а при 75 °С в диапазоне часов), что определяет темп высвобождения и роста НЧ Ag. Управление морфологией НЧ Ag не входит в задачи настоящего исследования. Тем не менее следует отметить, что возможность получения НЧ Ag с той или иной морфологией в большей степени реализуется в случае МЧ BN. Это обусловлено меньшей стабилизирующей способностью данного типа носителя. В результате он может выступать в качестве платформы для роста НЧ Ag. При этом указанный рост может контролироваться путём введения в среду синтеза ингибиторов, избирательно подавляющих развитие определённых кристаллографических направлений. Напротив, в случае НЧ BN рост НЧ Ag оказывается существенно более затруднённым. Это обусловлено тем, что промежуточная фаза взаимодействует с носителем более плотно. Как следствие, НЧ BN выступают в роли ограничителя роста НЧ Ag.

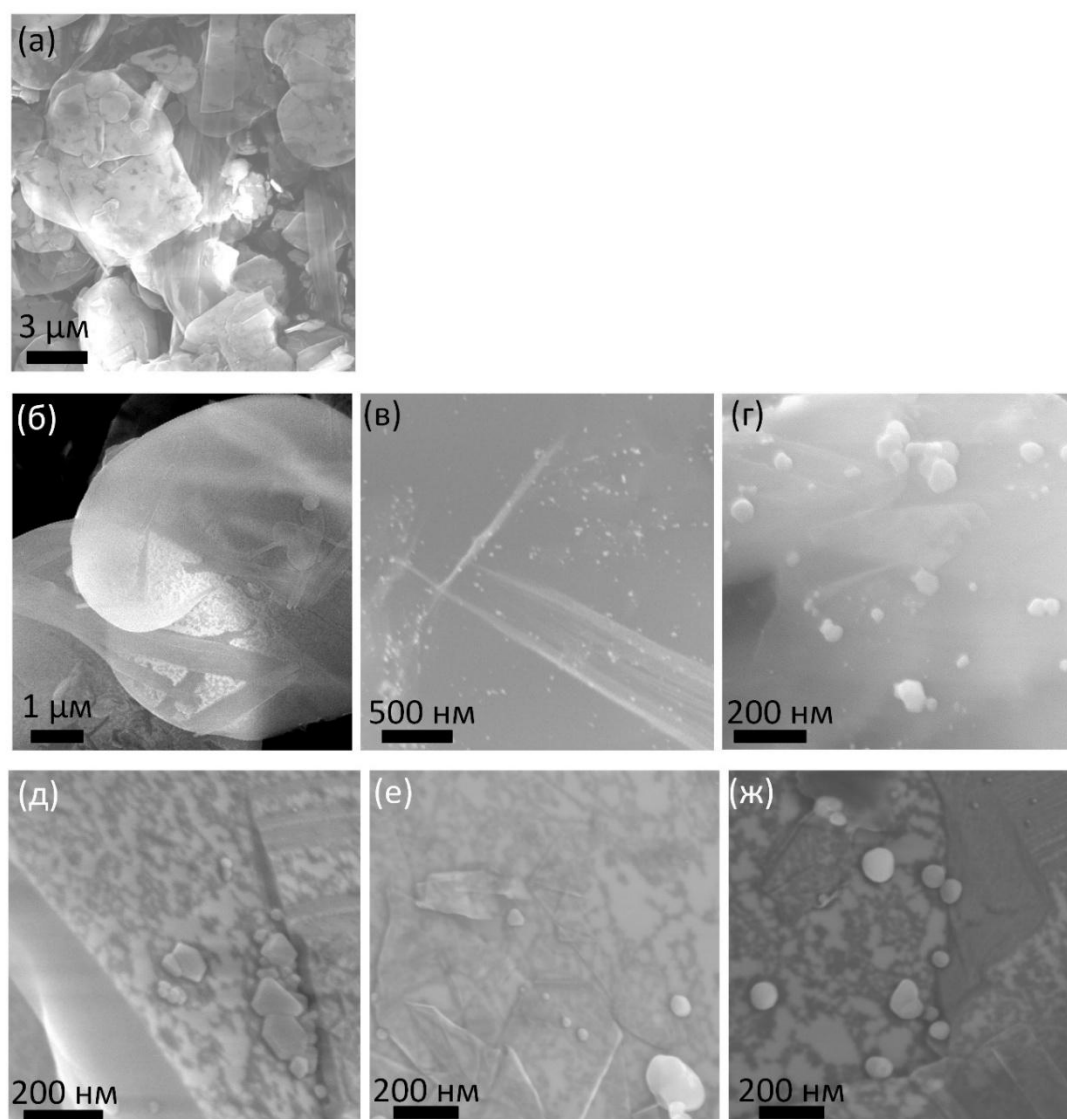


Рисунок 3.3.4 СЭМ изображения образца Ag/BN(МЧ) в исходном состоянии (а), а также после ТО при 75 °С (б-г) и 150 °С (д-ж) в течение 30 мин (б,д), 6 ч (в,е), 24 ч (г,ж).

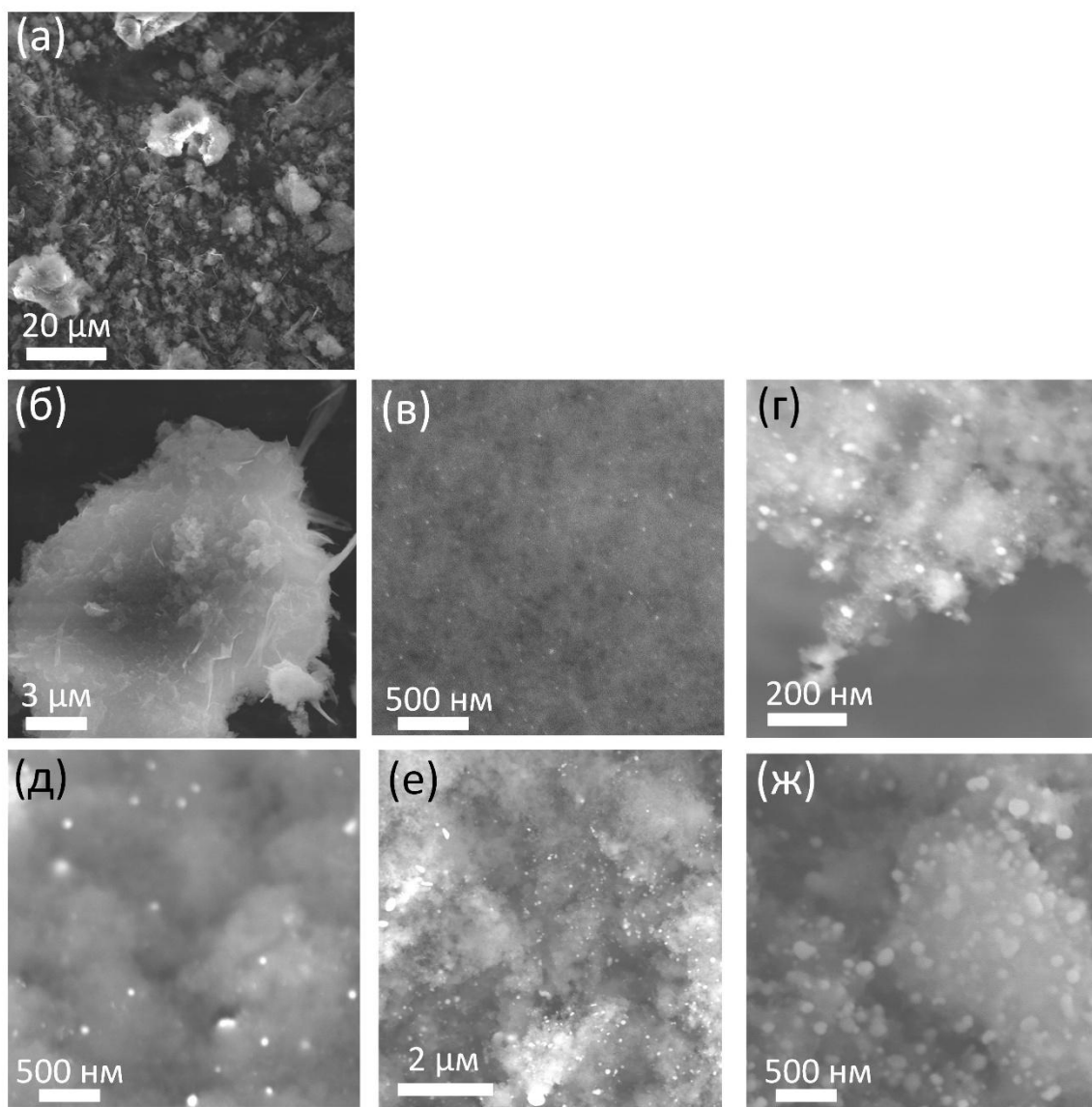


Рисунок 3.3.5 СЭМ изображения образца Ag/BN(НЧ) в исходном состоянии (а), а также после ТО при 75 °С (б-г) и 150 °С (д-ж) в течение 30 мин (б,д), 6 ч (в,е), 24 ч (г,ж).

Рост НЧ Ag в ходе отжига обеспечивается двумя источниками серебра: рекомбинацией начальных малых НЧ Ag из полимерной матрицы и разложением ацетата серебра, высвобождающего Ag для нуклеации и роста новых НЧ. Подтверждением данного механизма служат результаты РФА: в образцах на НЧ BN с увеличением времени отжига при 75 °С интенсивность пика Ag(111) постепенно возрастает, а характеристические пики ацетата серебра (28–37° по 2θ) убывают.

РФЭС-анализ состояния серебра также подтверждает описанные изменения структуры (Рисунок 3.3.6). В образцах без отжига (и с МЧ BN, и с НЧ BN) наблюдаются сильные пики Ag 3d, соответствующие смеси металлического Ag⁰ и ацетатного Ag (вклад последнего смещает пики в сторону меньших энергий связи). После низкотемпературного отжига интенсивность пиков Ag 3d заметно снижается, а форма пика становится

асимметричной, характерной для металлического Ag^0 . При более высокой температуре отжига ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) появляются дополнительные компоненты при $\sim 369,8$ и $\sim 375,8$ эВ, отнесённые к зарядовому эффекту вновь образованных НЧ Ag [188]. Суммарная концентрация Ag по данным ЭДС остаётся постоянной (~ 1 ат.%) независимо от условий отжига и типа носителя.

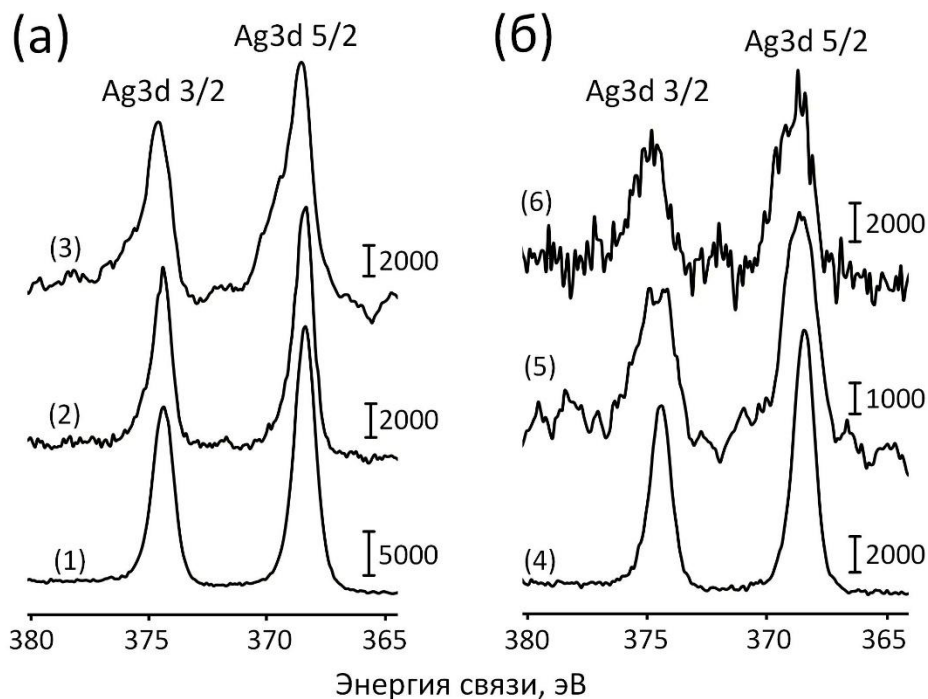


Рисунок 3.3.6 РФЭС спектры высокого разрешения образцов Ag/BN(МЧ) (а) и Ag/BN(НЧ) (б) в исходном состоянии (1,4), после ТО $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 ч (2,5) и ТО $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 ч (3,6).

3.3.3 Влияние морфологии носителя на размер и распределение НЧ Ag

В результате сравнения структуры образцов после отжига при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч для двух типов носителей было выявлено важное различие (Рисунок 3.3.7). В гетерогенных структурах на основе МЧ BN средний размер НЧ Ag составляет 30–40 нм (максимальный до ~ 100 нм), тогда как в случае НЧ BN их размер составляет 10–15 нм (максимальный до ~ 50 нм). Число малых НЧ Ag (близких к начальному размеру) на поверхности МЧ BN резко снижается по сравнению с исходным состоянием, тогда как на поверхности НЧ BN оно остаётся высоким. Этот эффект ещё более выражен при отжиге при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

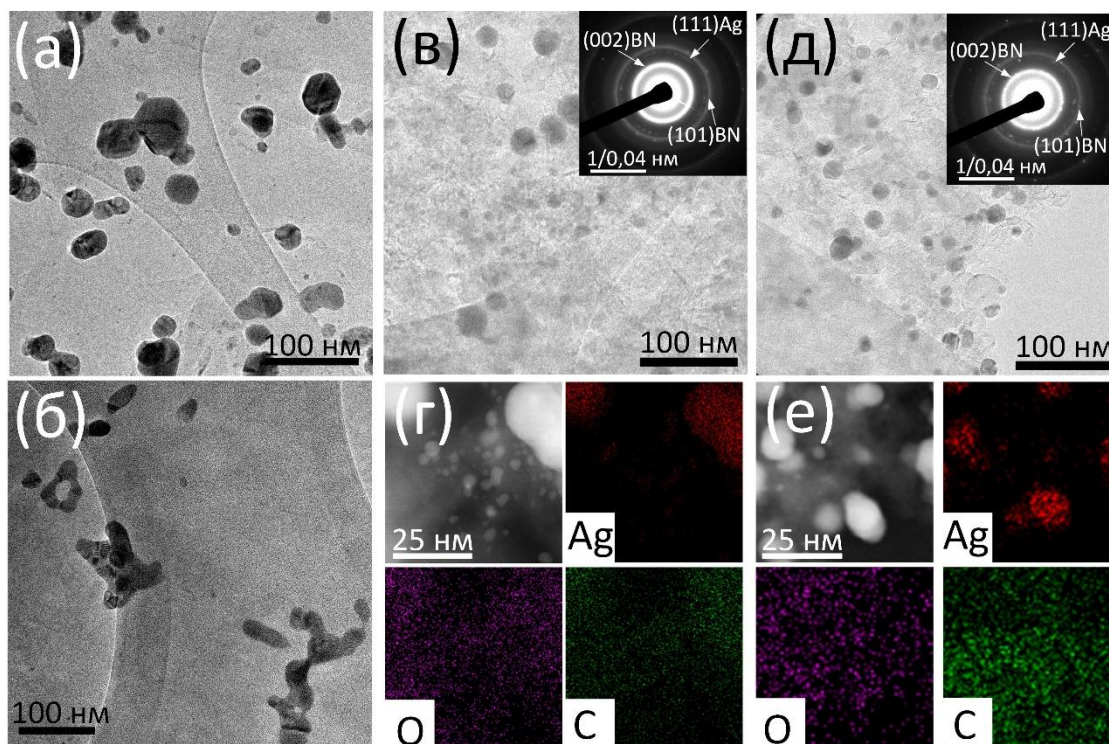


Рисунок 3.3.7 ПЭМ изображения образцов Ag/BN(МЧ) 75 °С 24 ч (а,б), Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч (в,г), а также Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч, полученных на основе предварительно окисленных НЧ BN (д,е).

Различие в поведении двух типов носителей по мере роста времени ТО объясняется их морфологией и особенностями взаимодействия с полимерными лентами. В случае МЧ BN относительно крупные полимерные ленты лежат поверх больших плоских частиц с сопоставимым размером в микронном диапазоне, что предоставляет НЧ Ag достаточно пространства для роста и агломерации. В случае НЧ BN более тонкие и короткие полимерные ленты встроены внутрь агломератов h-BN, состоящих из множества изогнутых пластин толщиной до нескольких атомных слоев. НЧ Ag, заключённые в полимерной матрице и окружённые пластинами BN, сохраняют свой размер и форму в ходе деградации полимера, поскольку их дальнейший рост ограничен локальным запасом Ag в данной области агломерата, укрупнение НЧ преимущественно происходит для частиц, расположенных вне агломератов. Если ранее было показано, что число НЧ Ag зависит от степени окисления поверхности НЧ BN и возрастает для окисленной поверхности, то предложенный способ синтеза обеспечивает формирование достаточного количества НЧ Ag и на поверхности не окисленного h-BN. Таким образом, наноразмерная морфология носителя обеспечивает равномерное распределение мелких НЧ Ag и определяет превосходство НЧ BN как носителя активной фазы по сравнению с МЧ BN. Это позволяет

выделить два механизма влияния носителя на активную фазу: через химическое состояние поверхности (регулирует плотность НЧ Ag через степень окисления поверхности) и морфологию (регулирует рост НЧ Ag внутри агломератов частиц носителя). Причём НЧ BN совмещают оба механизма, тогда как МЧ имеют только первый.

На основании совокупности экспериментальных данных предложена следующая последовательность химических реакций, протекающих в ходе синтеза (Рисунок 3.3.8). На первой стадии УФ-излучение инициирует разложение AgNO_3 с образованием ионов Ag и молекулярного кислорода O_2 . Выделяющийся O_2 участвует в окислении ПЭГ, реакции, дополнительно катализируемой образовавшимся Ag. Среди многочисленных продуктов окисления ПЭГ особую роль играет уксусная кислота CH_3COOH : она реагирует с катионами серебра с образованием ацетата серебра и молекулярного водорода [189]. В итоге формируется композиционный материал на основе ацетата серебра, остаточной полимерной матрицы на основе ПЭГ и металлических НЧ Ag, стабилизированных в этой матрице.

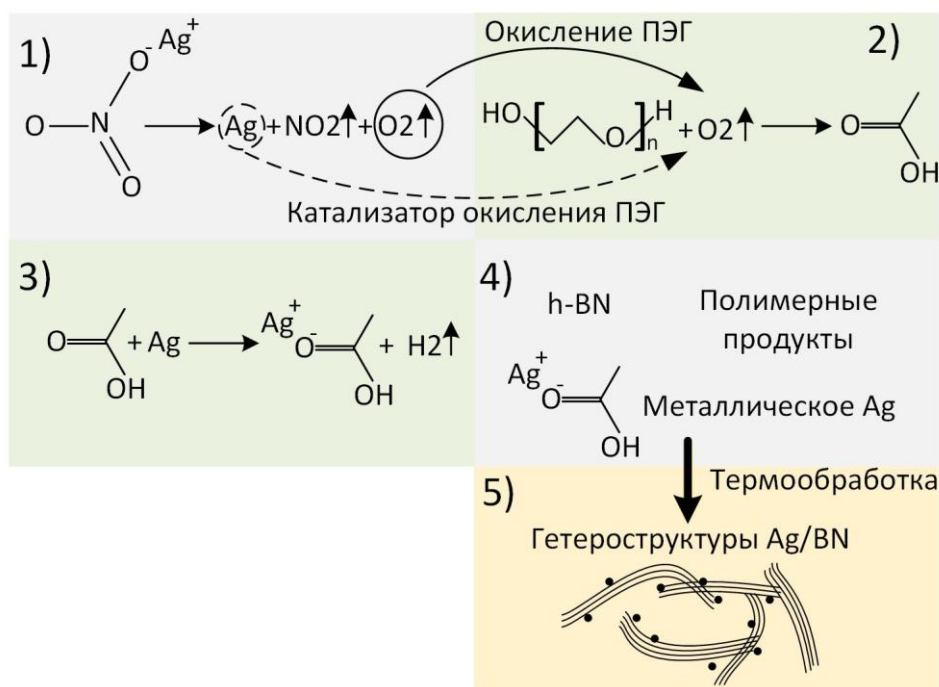


Рисунок 3.3.8 Схема формирования промежуточных продуктов и гетероструктурных материалов Ag/BN в ходе полиольного синтеза и последующей ТО.

Как правило, структура НЧ, получаемых полиольным синтезом во многом зависит от его параметров (соотношения полиола и прекурсора, кинетикой восстановления). В рамках разработанной методики, включающий полиольный синтез и последующее низкотемпературное окисление, было показано что при наличии наноструктурированного

носителя определяющим становится не среда, а морфология подложки. Она определяет размеры НЧ активной фазы и её пространственное распределение. Это смещает акцент с оптимизации среды синтеза на инженерии носителя как основной рычаг управления структурой каталитически активной фазы.

3.3.4 Влияние режима активации Ag/BN на каталитические свойства

Для каталитических испытаний были отобраны образцы с наиболее оптимальной структурой: полученные на основе НЧ BN и отожжённые при 75 °C в течение 24 ч как без предварительного окисления поверхности h-BN, так и с предварительным кратковременным окислительным отжигом на воздухе. ПЭМ и ЭДС-картирование показали, что оба образца имеют сопоставимую микроструктуру: близкий размер НЧ Ag, схожее распределение по размерам. ЭДС-карты не выявили обогащения НЧ Ag кислородом или покрытия их тонким углеродным слоем.

Тем не менее каталитическая активность этих структурно схожих образцов существенно отличается (Рисунок 3.3.9). Образец на основе НЧ BN без предварительного окисления поверхности демонстрирует низкую активность. Активация в O₂ при 200 и 400 °C приводит к незначительному росту свойств: конверсия CO достигает 10–20% при 300 °C.

По результатам ТПО судили о выделении H₂O (18 а.е.м) и CO₂ (44 а.е.м) в ходе окисления поверхности катализатора. Согласно данным ТПО, на поверхности не окисленных образцов присутствуют остаточные органические примеси и адсорбированная вода, разложение которых происходит в две стадии (с максимумами при 253 и 276 °C) с выделением H₂O и CO₂. Поэтому активация при 250 и 400 °C дает некоторое улучшение каталитических свойств за счет выжигания поверхностных загрязнений, экранирующих активные центры Ag. Однако положительный эффект ограничен, так как сама поверхность BN остается инертной по отношению к серебру, т.е. на границе раздела не появляются новые активные центры. Таким образом формирование активных центров на границе раздела Ag/BN затруднено для уже готового гетероструктурного материала. Это связано с высокой устойчивостью носителя к окислению.

Образец на предварительно окисленных НЧ BN (с предварительным кратковременным отжигом 5 мин на воздухе при 1100 °C), напротив, демонстрирует высокую активность без предварительной активации: температура начала реакции 150 °C, температура полной конверсии CO 200 °C. Активация этого образца в O₂ при 400 °C несколько снижает активность (T₁₀₀ = 300 °C), что согласуется с ранее выявленной закономерностью о негативном влиянии высокотемпературной активации.

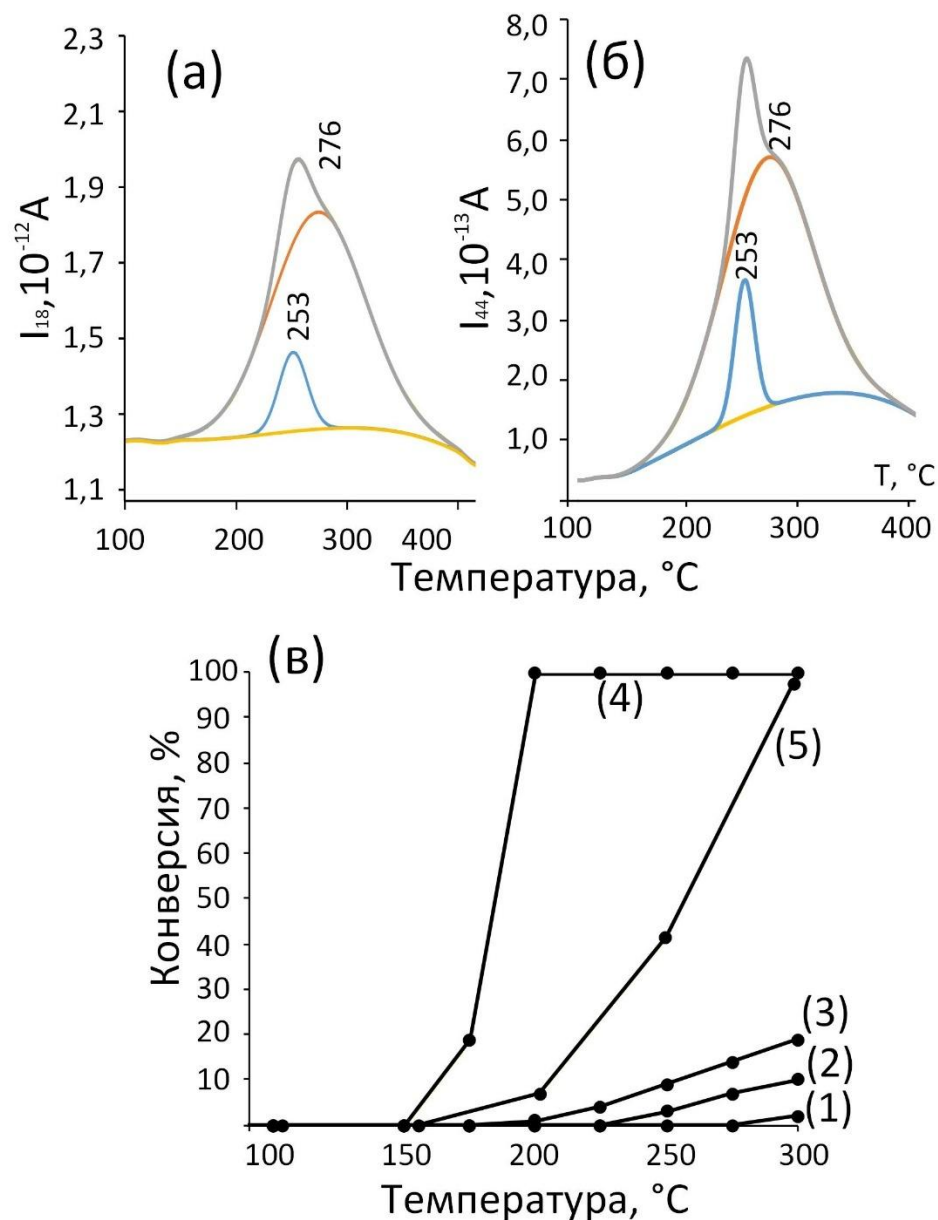
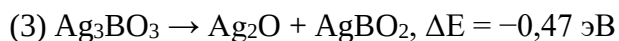
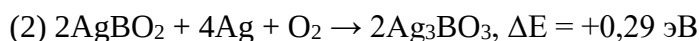
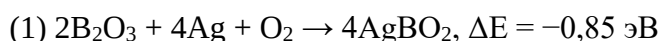


Рисунок 3.3.9 Зависимость ионного тока воды (а) и CO_2 (б) в ходе ТПО образца $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч и зависимости конверсии CO от температуры испытаний (в) для образцов $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч (1), $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч, активированного при 200 °C (2), $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч, активированного при 400 °C (3), а также образца $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч на основе окисленного носителя (4) и образца $\text{Ag}/\text{BN}(\text{HЧ})$ 75 °C 24 ч на основе окисленного носителя, активированного при 400 °C (5).

Образцы на исходном и предварительно окисленном носителе, демонстрирующие схожую структуру, различаются по каталитической активности существенно. При сопоставимых размере, распределении и химическом состоянии НЧ Ag предварительное окисление поверхности h-BN позволяет снизить температуру начала реакции до 150 °C и

полной конверсии CO до 200 °C. Это указывает, что причина различия связана не с самой активной фазой, а с характером её контакта с носителем – с переходным слоем B–O–Ag, формирующимся на границе серебра и окисленного h-BN. Для выяснения того, каким образом этот слой обеспечивает активацию кислорода, привлечены результаты квантово-химического моделирования, выполненного сотрудниками Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля [165]. Активацию кислорода на границе Ag/BN описывают два процесса, рассмотренные параллельно.

Первый процесс подразумевает получение кислорода от носителя через цикл боратных превращений в системе Ag–B–O [164]:



Экзотермические реакции (1) и (3) компенсируют затраты эндотермической стадии (2), а циклическое превращение бората и метабората серебра ($AgBO_2 \leftrightarrow Ag_3BO_3$) обеспечивает образование оксида серебра Ag_2O непосредственно на границе с окисленным h-BN. Прямое разложение молекулярного O_2 на чистой поверхности серебра энергетически менее выгодно. В рамках этого процесса окисление CO опосредовано решётчным кислородом: атом кислорода диффундирует со стороны бората к серебру, преодолевая барьер порядка 0,63 эВ [164], после чего реагирует с адсорбированным CO.

Второй процесс отвечает прямой адсорбции молекулярного кислорода вблизи границы Ag/BN [165]. Активация O_2 пространственно локализована в переходной области: энергия связи молекулы у границы раздела составляет –0,527 эВ и резко ослабевает при удалении от неё (–0,049 эВ в промежуточном положении и практически нулевое значение над вершиной частицы Ag). Той же локализацией характеризуется перенос заряда по данным анализа Бейдера, на молекулу у границы переходит 1,18e, заселяющих её разрыхляющие орбитали, против 0,71e и 0,79e в удалённых положениях и не более ≈0,9e с чистой поверхности Ag(110). Столь значительный перенос отвечает образованию супероксид-аниона O_2^- , при участии которого окисление CO протекает по механизму Или–Ридила без активационного барьера.

Оба процесса локализованы на одной и той же границе B–O–Ag и различаются формой участвующего кислорода: в первом окисление идёт через решётчный кислород носителя с образованием Ag_2O , во втором – через молекулярный кислород, активируемый на границе до супероксида. Общим для них является то, что реакционноспособная форма

кислорода возникает на границе раздела, а не на свободной поверхности серебра. Это позволяет объяснить размерный эффект НЧ Ag. Чем мельче наночастица Ag, тем выше доля её поверхности, приходящаяся на контакт с носителем, и тем протяжённее активная граница, доступная реагентам. Каталитически значимым оказывается не содержание металлической фазы, а протяжённость границы Ag/BN, что согласуется с определяющей ролью наиболее мелкой фракции НЧ Ag.

Оба процесса предполагают образование на границе связей Ag–O, наличие которых допускает прямую экспериментальную проверку. Дополнительный РФЭС-анализ с увеличенным временем набора сигнала показал, что пик Ag 3d5/2 образца на окисленном носителе уширен и смещён на ~0,2 эВ в сторону меньших энергий связи относительно образца на неокисленном носителе. Сдвиг обусловлен вкладом дополнительной компоненты при 367,66 эВ, отнесённой к Ag^+ (для сравнения: AgO – 367,33 эВ, Ag_2O_3 – 367,62 эВ [190]), что указывает на наличие связей Ag–O. Это позволяет подтвердить формирование тонкого переходного слоя Ag–O–B на границе h-BN/НЧ Ag.

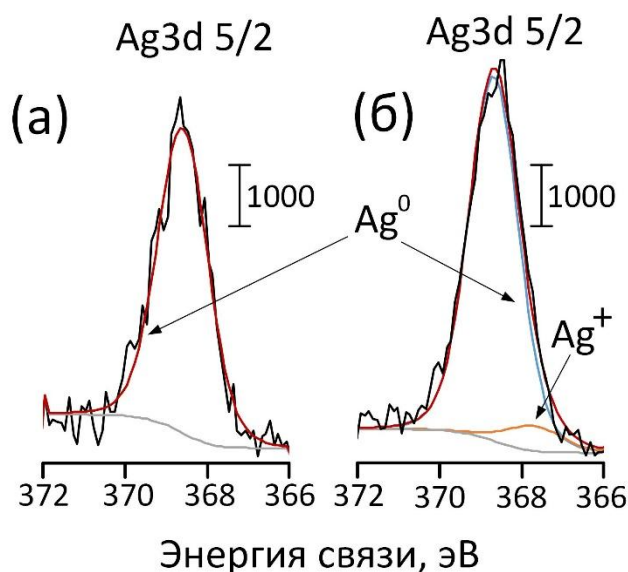


Рисунок 3.3.10 РФЭС спектры высокого разрешения образцов Ag/BN на основе исходных НЧ BN (а) и предварительно окисленных НЧ BN (б).

3.4 Влияние структуры на каталитическая стабильность Ag/BN

Ранее было показано, что наночастицы h-BN показывают высокую эффективность в стабилизации частиц активной фазы Ag. Агломераты тонких изогнутых нанолистов h-BN ограничивают рост наночастиц Ag и обеспечивают их равномерное распределение. Была поставлена задача по количественной оценке стабилизирующей способности носителя как

в ходе полиольного синтеза наночастиц Ag, так и в ходе длительных каталитических испытаний. Продолжительность синтеза варьировали в интервале 2–60 мин; носителем служили наночастицы BN, полученные плазмохимическим синтезом и подвергнутые предварительному отжигу по установленному режиму: 1500 °С, 90 мин в вакууме и 1100 °С, 5 мин на воздухе.

3.4.1 Формирование активной фазы Ag и стабилизирующая способность носителя

Результаты ПЭМ-анализа серии образцов, полученных при разных временах синтеза, показали, что во всех образцах НЧ Ag распределены равномерно, а их содержание на поверхности носителя постепенно возрастает (Рисунок 3.4.1). Большая доля частиц находится в диапазонах размеров от 1 до 10 нм (Рисунок 3.4.2). Стабилизирующая роль носителя проявляется в характере роста НЧ Ag. По мере увеличения количества частиц Ag на поверхности h-BN их распределение по размерам уширяется. Наряду с сохранением значительной доли мелких частиц появляются и постепенно накапливаются более крупные, вследствие чего доля частиц крупнее 10 нм постепенно возрастает. Вместе с тем это уширение остаётся ограниченным. По всей видимости по мере того, большая часть предпочтительных центров нуклеации или осаждения на поверхности h-BN оказываются заняты дальнейший рост концентрации Ag замедляется. При этом не наблюдается резкого роста среднего размера активной фазы. Пик распределения сохраняется в диапазоне размеров 4–6 нм для образцов, полученных на больших временах синтеза. Таким образом, стабилизирующая способность носителя выражается в двух аспектах: в выходе на плато содержания активной фазы на поверхности h-BN и в ограниченном уширении распределения по размерам НЧ Ag в условиях избытка серебра в среде синтеза.

Поскольку каталитические свойства определяются преимущественно наиболее мелкими частицами, стабилизирующую способность носителя целесообразно охарактеризовать поверхностной плотностью НЧ Ag размером менее 5 нм [181]. Эта величина зависит как от доли мелких частиц, так и от суммарного содержания серебра.

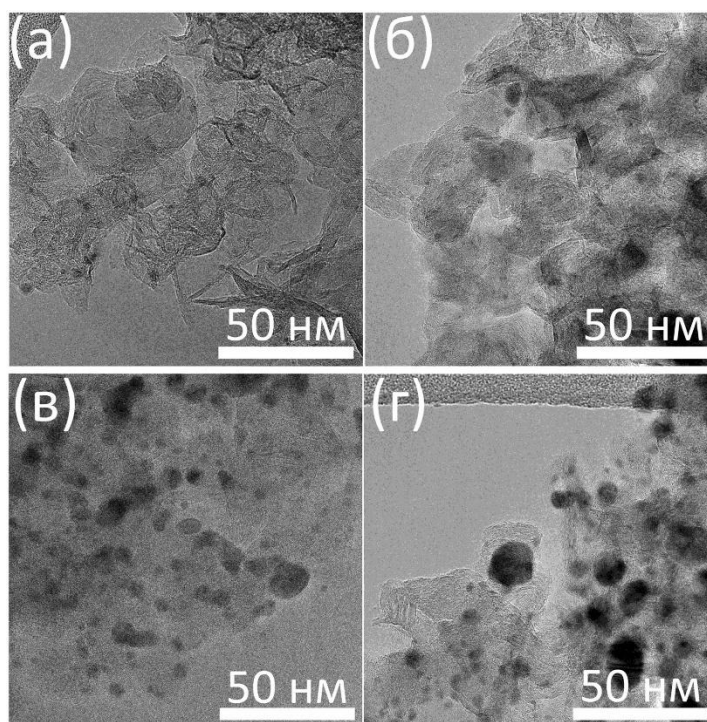


Рисунок 3.4.1 Обзорные ПЭМ изображения (а-г) образцов Ag/BN, синтезированных в течение 2 мин (а), 7 мин (б), 20 мин (в) и 60 мин (г) [165].

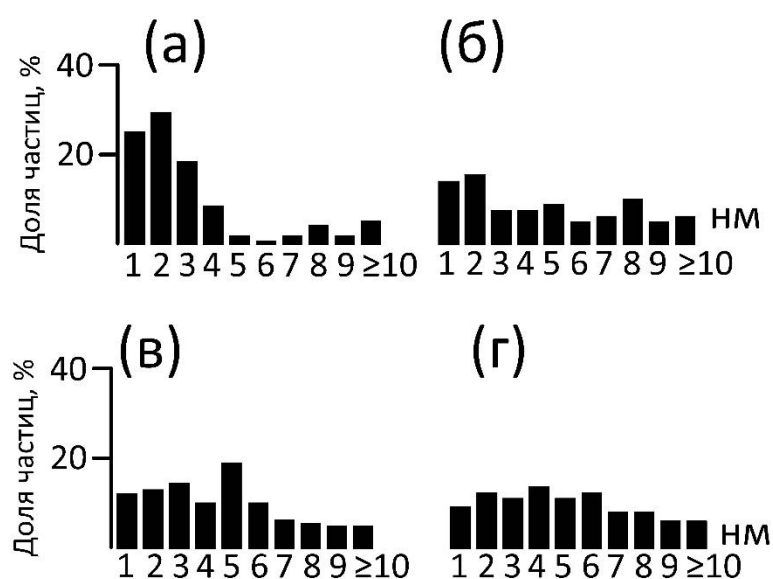


Рисунок 3.4.2 Гистограммы распределения НЧ Ag по размерам в образцах Ag/BN, синтезированных в течение 2 мин (а), 7 мин (б), 20 мин (в) и 60 мин (г) [165].

Суммарное содержание Ag, определённое методом МС-ИСП, составляет 0,96, 1,67, 4,65 и 4,87 масс.% для образцов, полученных в интервале времен синтеза от 2 мин до 1 ч. При загрузке нитрата серебра 100 мг количество доступного серебра составляет около 63 мг. Таким образом даже образцы с наибольшим содержанием Ag несут менее 8%

доступного серебра. Это связано как с формированием промежуточных фаз, описанном выше, так и структурой поверхности носителя.

Влияние поверхности носителя можно оценить через его удельную поверхность (200 мг/м^2) и массовую загрузку в среду синтеза (100 мг). При малом времени синтеза и соответственно низком содержании серебра распределение размеров его НЧ резко смещено в область малых размеров, однако абсолютная поверхностная плотность мелких частиц остаётся низкой, порядка 40 на мкм^2 , вследствие низкого содержания активной фазы. При большем времени синтеза (7 мин) данная величина составляет порядка $55 \text{ частиц на мкм}^2$. Наибольшая плотность частиц размером менее 5 нм , порядка 80 на мкм^2 , достигается в случае образца, полученного при более длительном времени синтеза (20 мин), где предельное содержание серебра сочетается с сохранением значительной доли мелкой фракции. При больших временах синтеза эта величина изменяется незначительно, снижаясь примерно до 70 на мкм^2 , что согласуется с ограниченным уширением распределения и подтверждает стабилизацию наиболее эффективной фракции активной фазы на поверхности носителя. Тем самым поверхностная плотность мелких частиц достигает максимума, когда содержание Ag на поверхности h-BN выходит на плато. Достижимая предельная плотность около характеризует стабилизирующую способность носителя. Поверхность НЧ h-BN обеспечивает закрепление активной фазы до этой плотности, выше которой дополнительное закрепление не происходит, несмотря на значительный избыток серебра в среде.

3.4.2 Зависимость каталитической активности от содержания Ag

Испытания каталитической активности в реакции окисления CO проводили без предварительной активации образцов. Величину конверсии оценивали с шагом $50 \text{ }^\circ\text{C}$ вплоть до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.4.3). Полная конверсия CO достигается для всех образцов, кроме одного с наименьшим содержанием Ag (поверхностная плотность мелкой фракции $\sim 40 \text{ мкм}^{-2}$). Для данного образца температура начала реакции составляет $250 \text{ }^\circ\text{C}$, а конверсия выходит на плато на уровне не более 15% , не достигая полной даже при дальнейшем повышении температуры. Для остальных образцов достигается полная конверсия с последующим устойчивым плато без снижения активности вплоть до $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

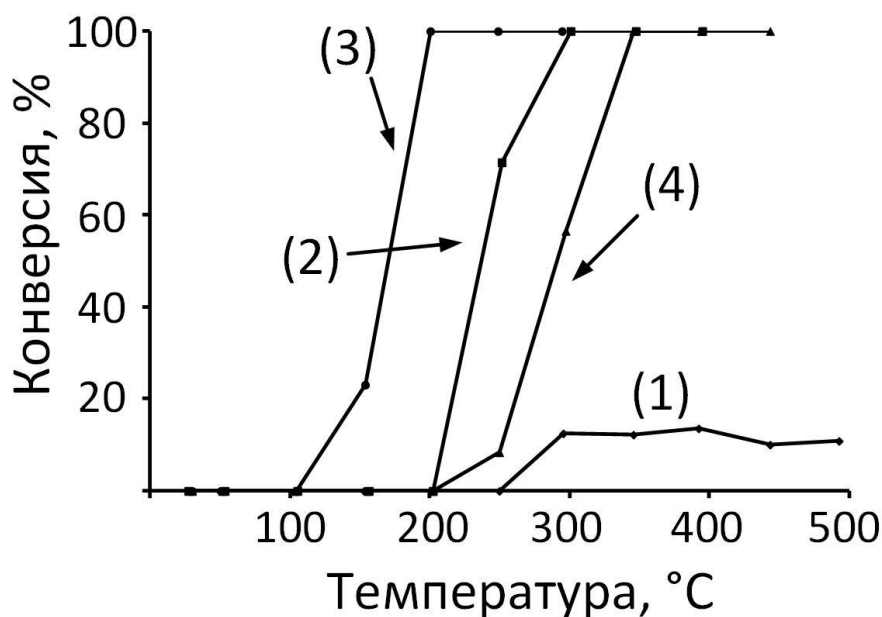


Рисунок 3.4.3 Зависимость величины конверсии СО от температуры каталитических испытаний для образцов Ag/BN, с величиной поверхностной плотности НЧ Ag размером менее 5 нм: 40 мкм⁻² (1), 55 мкм⁻² (2), 80 мкм⁻² (3), 70 мкм⁻² (4) [165].

По мере роста поверхностной плотности Ag снижаются температуры начала реакции и полной конверсии, а также сужается температурный интервал, в котором происходит рост конверсии. Наилучшие показатели установлены для образца с максимальной плотностью мелкой фракции (~80 мкм⁻²): начало реакции при 100 °C, полная конверсия при 200 °C и наиболее узкий интервал роста конверсии шириной 100 °C. Для образца с плотностью ~55 мкм⁻² полная конверсия достигается при 300 °C, а интервал роста той же ширины смещён в область более высоких температур (200–300 °C).

Определяющая роль НЧ Ag с наиболее малым размером подтверждается сопоставлением образцов, имеющих близкое его содержание (~4,65 и ~4,87 масс.%), но различающихся поверхностной плотностью мелкой фракции. Образец с более высокой плотностью (~80 мкм⁻²) обеспечивает полную конверсию при 200 °C, тогда как образец с меньшей поверхностной плотностью частиц активной фазы (~70 мкм⁻²) достигает её лишь при 350 °C, причём интервал роста конверсии расширяется до 150 °C. Таким образом, даже ограниченное укрупнение частиц активной фазы с незначительным изменением суммарного содержания серебра, снижает поверхностную плотность мелкой фракции и сопровождается смещением активности в область повышенных температур. Это подтверждает, что активность в большой степени определяется числом наиболее мелких частиц на поверхности носителя, т.е. числом активных границ раздела с носителем, доступных реагентам.

Устойчивое сохранение 100% конверсии вплоть до 500 °С для всех образцов с достаточным содержанием Ag указывает на устойчивость активной фазы к спеканию в ходе испытания. Стабильность активной фазы на носителе далее рассмотрена в условиях длительных испытаний.

3.4.3 Каталитическая стабильность и связь снижения активности со структурой

Стабильность НЧ Ag оценивали по изменению активности образца с максимальной поверхностной плотностью мелкой фракции при 200 °С в течение 65+ ч испытаний (Рисунок 3.4.4). Изменение конверсии делится на два неравных периода, которые удобно охарактеризовать скоростью снижения активности. На начальном периоде, до ~20 ч, конверсия СО снижается со 100 до ~63% со скоростью около 2 %/ч. Далее наступает период стабилизации, в котором скорость снижения падает примерно в шесть-семь раз, до ~0,3 %/ч, а конверсия убывает лишь с ~63 до ~50% за последующие ~45 ч [165]. Резкое уменьшение скорости падения конверсии при переходе между периодами указывает на то, что снижение активности обусловлено не постепенной равномерной деградацией, а потерей вклада определённой доли активной фазы на начальном периоде с последующим выходом на более устойчивое состояние структуры (Рисунок 3.4.4).

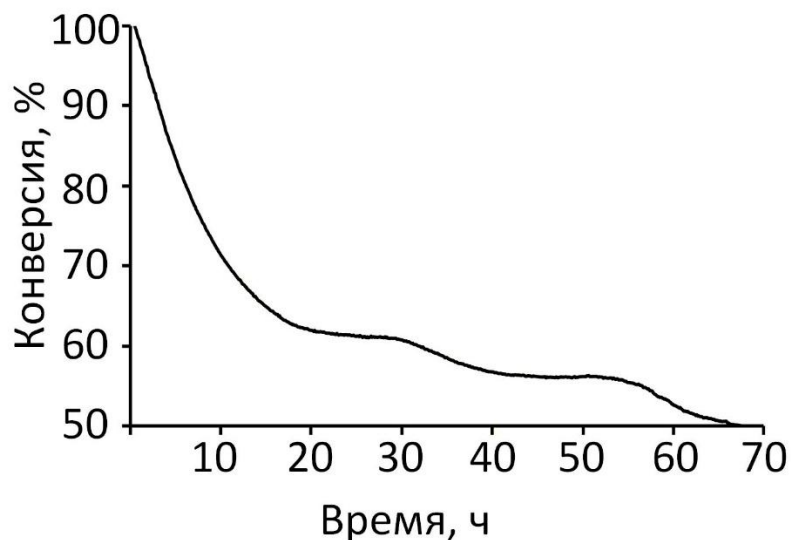


Рисунок 3.4.4 Зависимость величины конверсии СО от времени каталитических испытаний при постоянной температуре 200 °С для образца Ag/BN с величиной поверхностной плотности НЧ Ag размером менее 5 нм: 80 мкм⁻² [165].

Для установления причин снижения активности исследованы структура и химическое состояние поверхности образца после испытаний. После испытаний

химическое состояние компонентов не изменяется: параметры линий Ag 3d отвечают металлическому серебру, в ИК-спектре регистрируются только сигналы h-BN. Таким образом, снижение активности не связано с изменением химического состояния активной фазы и носителя и связано с изменением структуры материала.

Результаты ПЭМ анализа позволили выявить существенное изменение дисперсности активной фазы (Рисунок 3.4.5). Распределение НЧ Ag по размерам смещается в область больших значений: доля частиц размером менее 5 нм резко сокращается, средний размер смещается к 6 нм, а доля частиц крупнее 10 нм возрастает с ~6 до ~30% (Рисунок 3.4.6). Соответственно поверхностная плотность наиболее мелких частиц, определяющая каталитическую активность, снижается с ~80 до ~10–15 мкм⁻². ПЭМ-изображения подтверждают укрупнение активной фазы, затрагивающее как крупные наночастицы (30 нм и более), так и частицы меньшего размера.

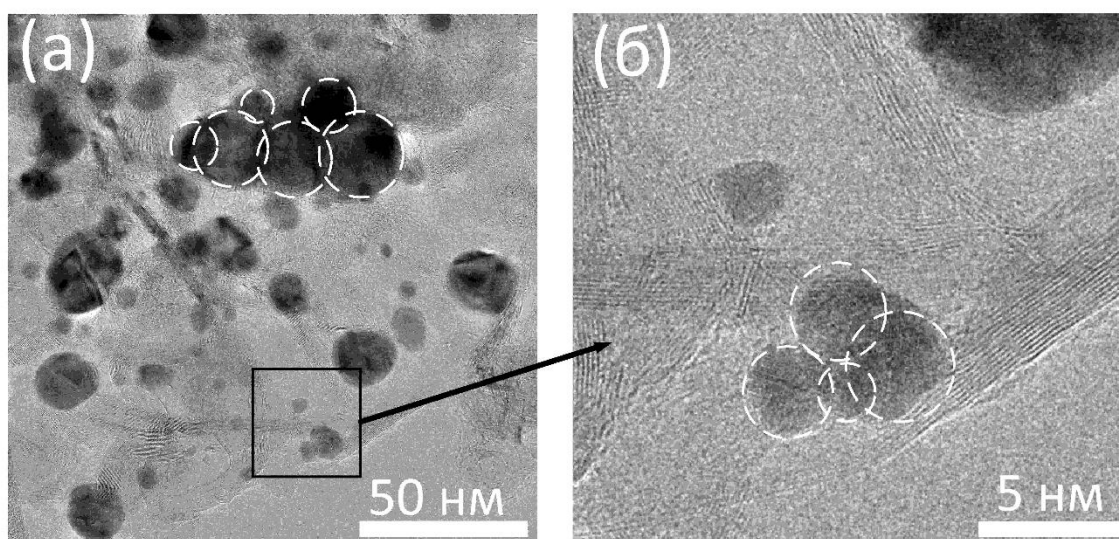


Рисунок 3.4.5 ПЭМ изображения: обзорное (а) и высокого разрешения (б) образца Ag/BN с наиболее высокой поверхностной плотностью НЧ Ag размером до 5 нм [165].

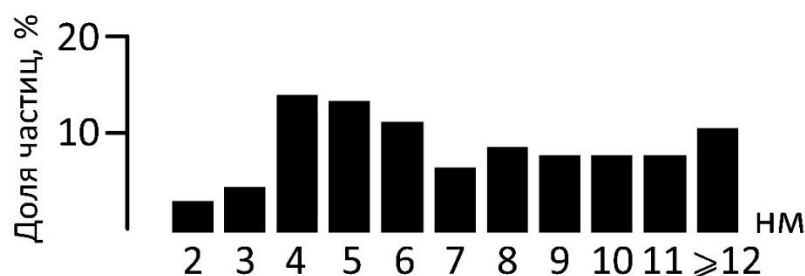


Рисунок 3.4.6 Распределение НЧ Ag по размерам в образце Ag/BN с наиболее высокой поверхностной плотностью НЧ Ag размером до 5 нм [165].

Полученные данные объясняют двухпериодный характер изменения активности при изотермических испытаниях. На начальном периоде укрупняются НЧ Ag наименьшего размера, обладающие наибольшей поверхностной энергией. Поскольку именно эта фракция вносит наибольший вклад в поверхностную плотность частиц и соответственно активность, её быстрое снижение обуславливает наибольшую скорость падения конверсии (~ 2 %/ч). На следующем этапе преобладающим фактором становится укрупнение более крупных частиц, устойчивых к агломерации при 200 °С, вследствие чего скорость снижения падает до $\sim 0,3$ %/ч. Свойства материала стабилизируются в результате стабилизации его структуры. Тем самым установленное сокращение поверхностной плотности мелкой фракции количественно согласуется с наблюдаемым снижением активности и подтверждает, что устойчивость системы Ag/BN при длительных изотермических испытаниях определяется стабильностью мелкой фракции на носителе.

Поведение образца оценивали также в режиме последовательных циклов нагрева и охлаждения: проводили три цикла нагрева до 300 °С с промежуточным охлаждением до комнатной температуры (Рисунок 3.4.7). В первом цикле сохраняется поведение, установленное при испытании со ступенчатым нагревом: реакция начинается при 100 °С, полная конверсия достигается при 200 °С и сохраняется без снижения вплоть до 300 °С. В последующих циклах наблюдается изменение: во втором цикле максимальная конверсия составляет 98% при 250 °С, в третьем – 96% при 300 °С, температура начала реакции возрастает со 100 до 150 °С, а интервал, в котором достигается максимальная конверсия, расширяется со 100 до 150 °С [165]. Наблюдаемое снижение не может быть отнесено к воздействию температуры испытания. При ступенчатом нагреве образец сохранял 100% конверсии без признаков снижения вплоть до 500 °С, а в первом цикле в интервале 200–300 °С. Таким образом, при монотонном нагреве до температур, значительно превышающих 300 °С, снижение свойств не наблюдается. Снижение активности проявляется только при многократном чередовании нагрева и охлаждения, то есть определяется самими актами термоциклирования, а не достигаемой температурой.

Предположительно, чередование нагрева и охлаждения создаёт периодические механические напряжения на границе раздела Ag/BN вследствие различия коэффициентов теплового расширения компонентов системы. Такие напряжения способствуют нарушению активных границ раздела. В пользу этого предположения говорит схожесть структуры образцов, подвергнутых отжигу по режимам, соответствующим проведению циклических каталитических испытаний (Рисунок 3.4.8). Распределение по размерам НЧ Ag после термоциклирования приведено на Рисунке 3.4.9. Полученные результаты показывают, что распределение НЧ Ag по размерам практически не изменяется от цикла к циклу: доля

частиц размером менее 5 нм сохраняется на уровне ~48–52%, положение пика (3–4 нм) и доля частиц крупнее 10 нм (~5%) остаются постоянными. Кратковременное термоциклирование, в отличие от длительных испытаний, не приводит к заметному укрупнению активной фазы, и поверхностная плотность мелкой фракции сохраняется. Следовательно, снижение активности при циклировании не связано с изменением дисперсности активной фазы. Рост температуры начала реакции и недостижение полной конверсии при циклировании согласуются с уменьшением числа активных границ раздела при сохранении размера частиц. Тем самым термоциклирование до 300 °С в большей степени способствует снижению свойств активной фазы, чем однократный нагрев до более высокой температуры. Это подчеркивает роль границ раздела В–О–Ag как активных центров.

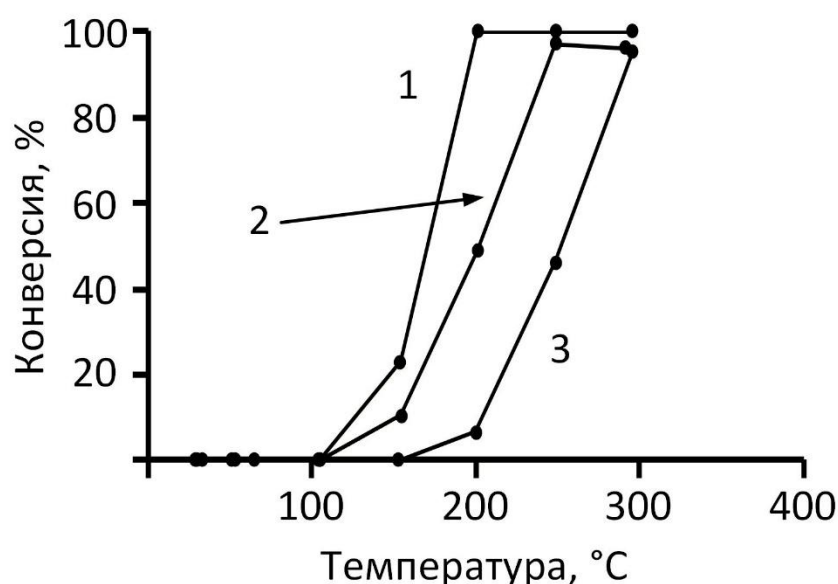


Рисунок 3.4.7 Зависимость величины конверсии от температуры при трех последовательных испытаниях для образца Ag/BN с величиной поверхностной плотности НЧ Ag размером менее 5 нм: 80 мкм⁻². Номера испытаний указаны на рисунке [165].

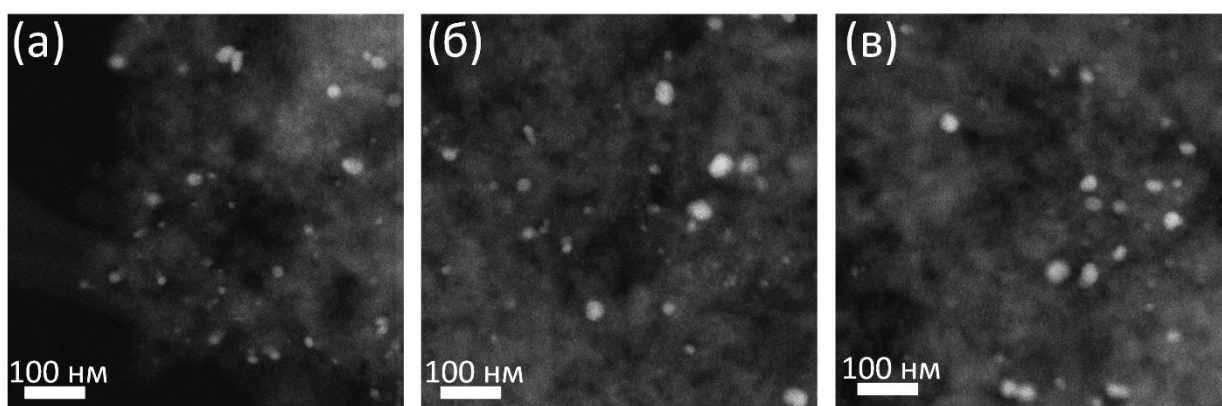


Рисунок 3.4.8 Структура образца Ag/BN с величиной поверхностной плотности НЧ Ag размером менее 5 нм: 80 мкм^{-2} после отжига, соответствующего одному (а), двум (б) и трем (в) циклам каталитических испытаний.

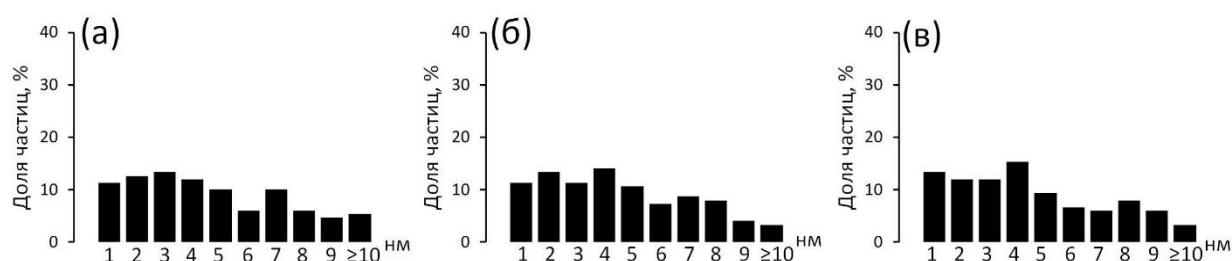


Рисунок 3.4.9 Распределение НЧ Ag в образце Ag/BN с величиной поверхностной плотности НЧ Ag размером менее 5 нм: 80 мкм^{-2} после отжига, соответствующего одному (а), двум (б) и трем (в) циклам каталитических испытаний.

Сопоставление двух режимов испытаний разграничивает механизмы снижения активности. При длительной изотермической работе снижение обусловлено спеканием НЧ Ag наименьшего размера: её поверхностная плотность падает в несколько раз при сохранении химического состояния компонентов. При термоциклировании, напротив, дисперсность активной фазы сохраняется, а снижение активности связано с нарушением границ раздела В–О–Ag. Таким образом, устойчивость системы Ag/BN определяется двумя независимыми составляющими стабилизирующей способности носителя.

Заключение по главе

Установлено, что каталитические свойства системы Ag/BN определяются не только характеристиками наночастиц серебра, но и в большой степени свойствами носителя. Гексагональный нитрид бора влияет на структуру, распределение и реакционную способность НЧ Ag через химическое состояние поверхности и морфологию.

Контролируемое формирование тонкого поверхностного слоя B_2O_3 качественно изменяет взаимодействие носителя с серебром. Умеренное содержание оксида позволяет повысить концентрацию и равномерность распределения НЧ Ag по сравнению с исходной поверхностью h-BN. На границе раздела формируется переходный слой B–O–Ag, выступающий активным центром, на котором энергетически наиболее выгодны адсорбция и активация молекулярного кислорода с образованием реакционноспособных кислородных частиц, участвующих в окислении CO.

Установлено влияние среды полиольного синтеза на структуру и содержание серебра: варьирование состава среды и роль полиэтиленгликоля как восстановителя и стабилизатора определяют полноту восстановления серебра, его содержание в катализаторе и дисперсность активной фазы.

Морфология носителя определяет размер и устойчивость наночастиц серебра к укрупнению: наноразмерные частицы h-BN образуют агломераты тонких изогнутых пластин, пространственно ограничивающие рост НЧ Ag. Это проявляется особенно заметно в случае формирования НЧ Ag на поверхности h-BN путем термического разложения промежуточного соединения (ацетата серебра). В случае НЧ BN сохраняется высокая доля мелких (10-15 нм) равномерно распределённых частиц, тогда как на МЧ BN серебро укрупняется значительно интенсивнее.

На примере реакции окисления CO показано, что разработанные катализаторы Ag/BN обладают высокими функциональными свойствами: наилучшие образцы обеспечивают полную конверсию CO при 180–200 °C с началом реакции уже при 100 °C. В результате стабилизации НЧ Ag в агломератах НЧ BN материал демонстрирует высокую каталитическую стабильность.

Совокупность полученных результатов показывает, что для активной фазы на основе однокомпонентных наночастиц в реакциях окисления CO и метанола h-BN выступает не инертной подложкой, а носителем, в большой степени регулирующим функциональные свойства системы. Характер влияния h-BN можно целенаправленно регулировать через химическое состояние его поверхности и морфологию.

Для продолжения исследования был поставлен вопрос о том, сохраняется ли эта активная роль носителя при переходе к активным фазам иной природы: многокомпонентным, биметаллическим, одноатомным, а также на основе благородных металлов.

Глава 4. Активные фазы различной природы на h-BN: структура и окисление CO

Постановка задачи

Настоящая глава посвящена систематическому исследованию гетерогенных каталитических материалов, в которых h-BN выступает носителем для широкого спектра активных металлических фаз: от классических благородных металлов (Ag, Au, Pt) и биметаллических систем (FePt) до доступных переходных металлов (Ni, Cu). Основное внимание уделено тому, как химическая природа активной фазы, морфология носителя и условия синтеза совместно определяют каталитические свойства гетероструктуры металл/BN. Рассматриваемые системы охватывают окисление CO как модельную реакцию для большинства материалов и паровой риформинг метанола для биметаллических гетероструктурных материалов на основе никеля и меди.

Для достижения поставленной цели в главе был последовательно решен ряд задач. Устанавливается возможность введения дефектов в микрочастицы BN, а также формирования на них других оксидных компонентов подложки (НЧ MgO) с оценкой синергетического эффекта в системе Ag/MgO/BN. Проводится сопоставление активных фаз на основе однокомпонентных НЧ Au и Pt на носителе h-BN. Исследуются биметаллические катализаторы FePt/BN, включая влияние среды термической активации на их структуру и активность. Изучаются недорогие биметаллические гетероструктурные материалы (Ni,Cu)/BN в паровом риформинге метанола и окислении CO. В завершение рассматриваются одноатомные катализаторы Pt на оксинитриде бора BNO как предельный случай снижения содержания активного металла [191–196].

4.1 Влияние дефектной поверхности носителя и границы раздела Ag/MgO на структуру и свойства Ag/MgO/BN

Ранее было показано, что НЧ BN с высокой удельной поверхностью и развитой дефектной структурой при условии формирования на них тонкого оксидного слоя позволяют достичь двух ключевых особенностей микроструктуры катализатора: эффективное закрепление и стабилизация активной фазы (НЧ Ag), а также создание множественных границ раздела B-O-Ag, выступающих в качестве активных центров. Вместе с тем широкодоступные и экономически более привлекательные МЧ BN не обладают настолько высокой удельной поверхностью и более устойчивы к окислению. Это делает актуальным вопрос о возможности их применения в качестве носителей, эффективно стабилизирующих НЧ Ag и другие активные фазы, а также возможности создания на их основе других границ раздела, выступающих в качестве активных центров. Настоящий

раздел посвящён установлению возможности преодоления этого ограничения путём целенаправленного введения дефектов в МЧ BN через высокотемпературный отжиг на воздухе с одновременным формированием НЧ MgO на их поверхности, а также установлению роли этих структурных элементов в каталитической активности системы Ag/MgO/BN в реакции окисления CO.

Для этого использовали МЧ BN, содержащие следовые количества Mg (менее 0,2 ат.%), которые подвергали отжигу при 950 °C на воздухе в течение 3 ч с целью одновременного формирования поверхностных дефектов и НЧ MgO. Полученный материал MgO/BN служил подложкой для осаждения НЧ Ag полиольным методом.

4.1.1 Формирование дефектов и структура поверхности MgO/BN

После отжига на поверхности МЧ BN обнаружены дефекты гексагональной формы, соответствующей симметрии решётки h-BN, размером 50–90 нм и глубиной в несколько атомных слоёв. Нередко отдельные гексагональные дефекты сливаются в более крупные, создавая участки на поверхности h-BN с развитой пористой структурой. В центре пор выявлены частицы MgO размером ~50 нм гексагональной морфологии (по данным СПЭМ и ЭДС-картирования). По мере роста эти частицы приобретают сферическую форму. Края пор декорированы значительно более мелкими НЧ MgO размером 2–5 нм (Рисунок 4.1.1).

Элементный и фазовый составы поверхности h-BN после отжига существенно изменяются: содержание азота снижается вдвое (с 40,1 до 22,6 ат.%), кислорода возрастает втрое (с 10,3 до 36,2 ат.%). По данным РФЭС, доля компоненты B₂O₃ в спектре B 1s увеличивается с 0 до 33,8 %, а доля фазы B–N снижается с 83,5 до 52,1 % (Рисунок 4.1.2, Таблица 4.1.1).

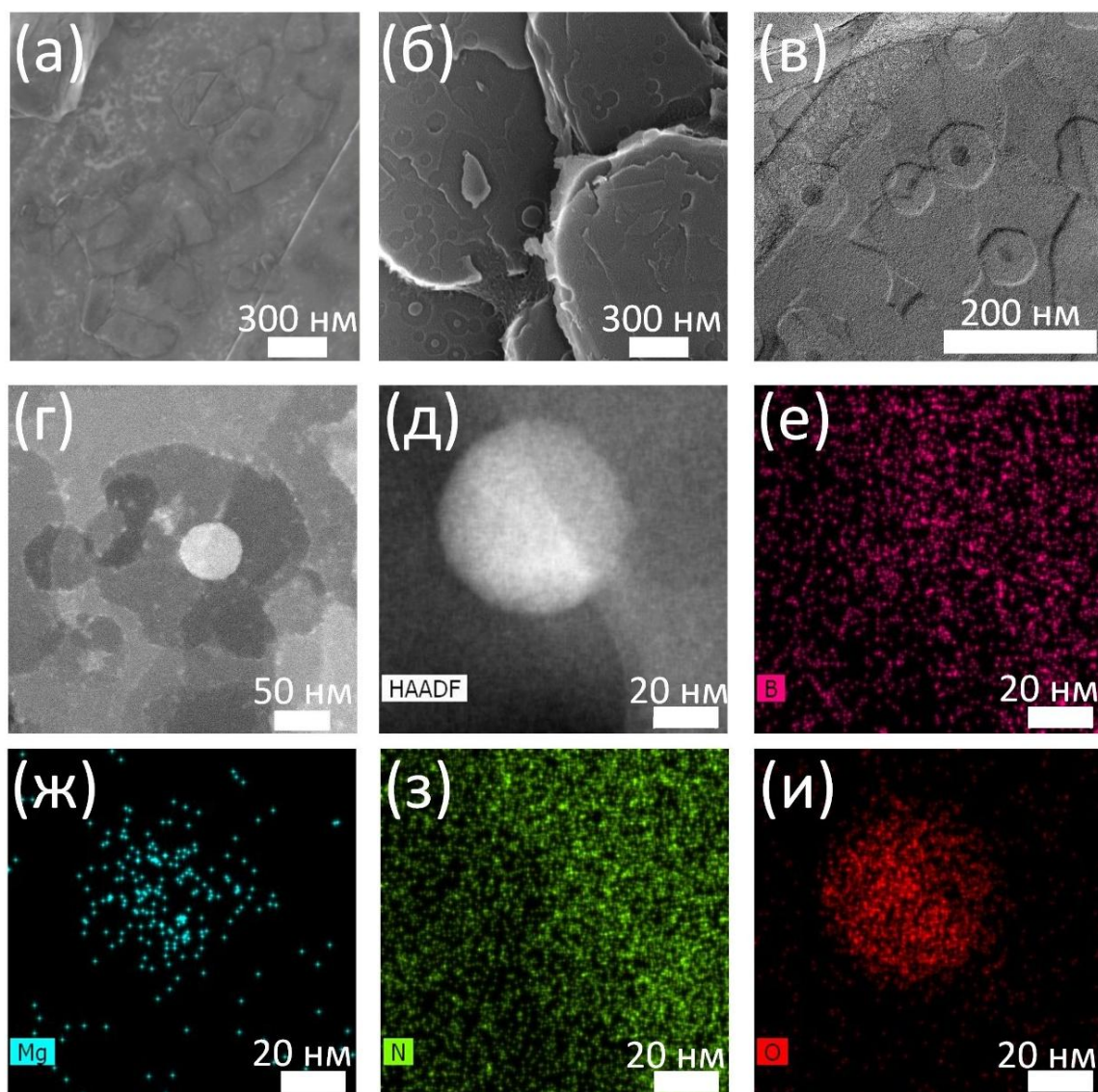


Рисунок 4.1.1 ПЭМ изображения (а-в), СПЭМ изображения (г,д) и карты распределения элементов (е-и) МЧ BN после отжига 950 °С на воздухе в течение 3 ч.

При этом процесс окисления затрагивает преимущественно приповерхностный слой, тогда как h-BN сохраняется как основная фаза в объёме. Рентгенофазовый анализ не выявляет рефлексов MgO, однако пик BN(100) приобретает плечо со стороны больших углов, характерное для вклада MgO(200) (Рисунок 4.1.3).

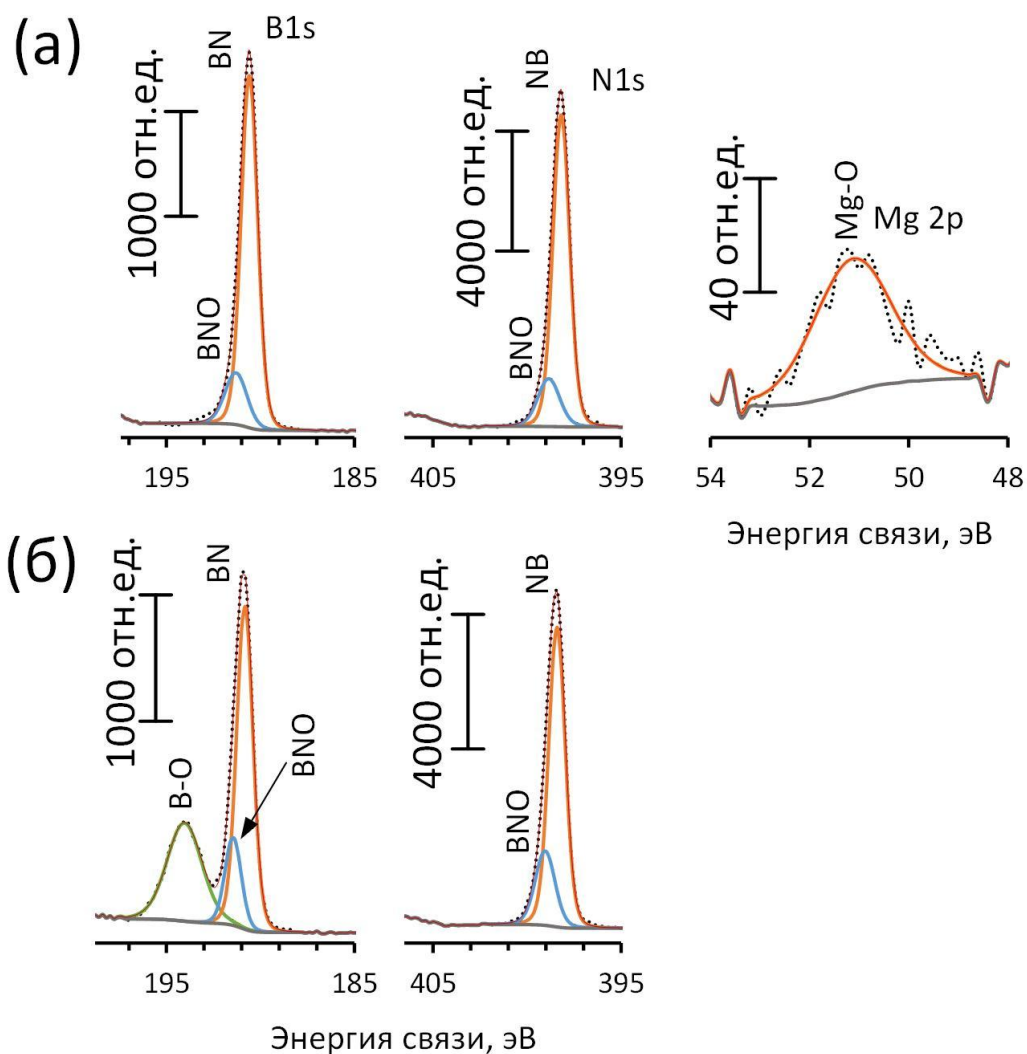


Рисунок 4.1.2 РФЭС спектры высокого разрешения МЧ BN в исходном состоянии (а) и после отжига 950 °С на воздухе в течение 3 ч (б).

Таблица 4.1.1 Сравнение концентраций различных компонентов РФЭС спектров высокого разрешения и химического состава МЧ BN до и после отжига.

Образец	B1s, %			N1s, %		Химический состав, ат. %		
	BN	BNO	B ₂ O ₃	BN	BNO	B	N	O
МЧ BN	83,5	16,5	0	83,4	16,6	48,7	40,1	10,3
МЧ BN после ТО	52,1	14,1	33,8	77,2	22,8	41,2	22,6	36,2

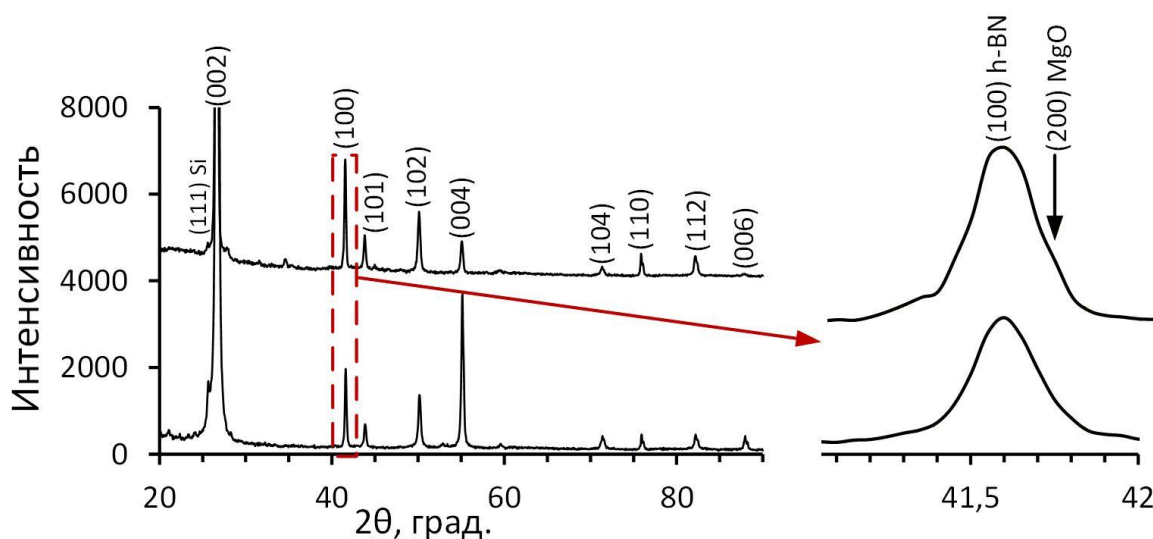


Рисунок 4.1.3 Рентгенограммы МЧ BN до (снизу) и после отжига 950 °С на воздухе в течение 3 ч (сверху).

На спектрах комбинационного рассеяния света для образца как до, так и после термической обработки виден интенсивный характеристический пик в области волновых чисел $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$, соответствующий связи B-N (Рисунок 4.1.4а). В ИК-спектрах отожжённого образца появляется пик при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ и уширяется основной пик при 1300 см^{-1} , что является признаком присутствия связей B-O, в диапазоне $400\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые пики колебаний Mg-O (Рисунок 4.1.4б) [197].

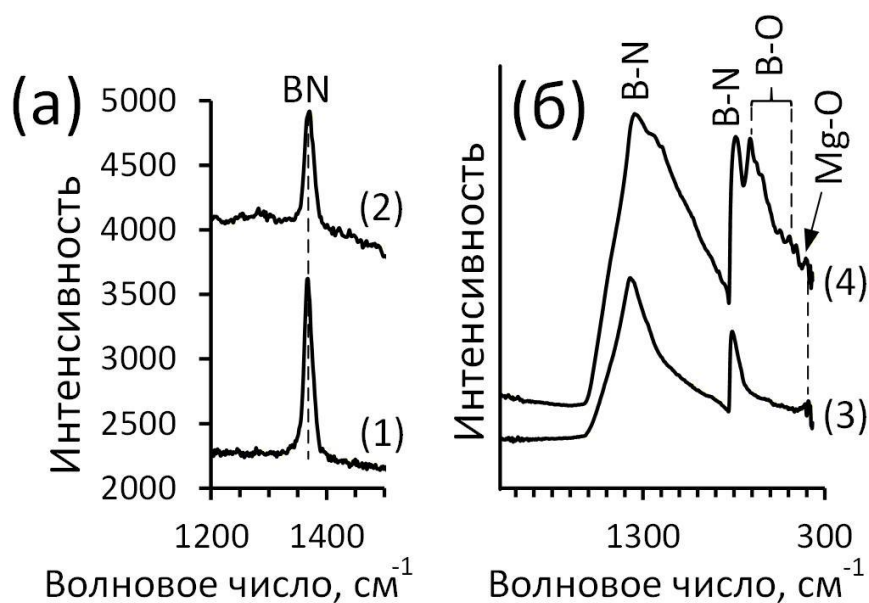


Рисунок 4.1.4 Спектры комбинационного рассеяния света (а) и ИК-спектры (б) образцов МЧ BN до (1,3) и после отжига 950 °С на воздухе в течение 3 ч (2,4).

Был предложен следующий механизм образования дефектов (Рисунок 4.1.5). В исходных МЧ BN ионы Mg^{2+} занимают вакансии бора [198] и связаны с атомами азота [199]. При высокотемпературном окислении атомы кислорода замещают атомы азота, образуя связи В–О [200], возросшая подвижность атомов Mg и О при нагреве приводит к их выходу из узлов решётки h-BN и формированию зародышей MgO, которые становятся центрами дефектов. Дальнейший рост дефекта происходит путём присоединения Mg и О и последовательного разрушения связей В–N по периметру зарождающейся поры. Края дефектов h-BN выступают в роли центров закрепления нанометровых НЧ MgO. Образование пор неправильной формы и мелких частиц оксида бора при термическом окислении h-BN на воздухе отмечалось и ранее [201,202].

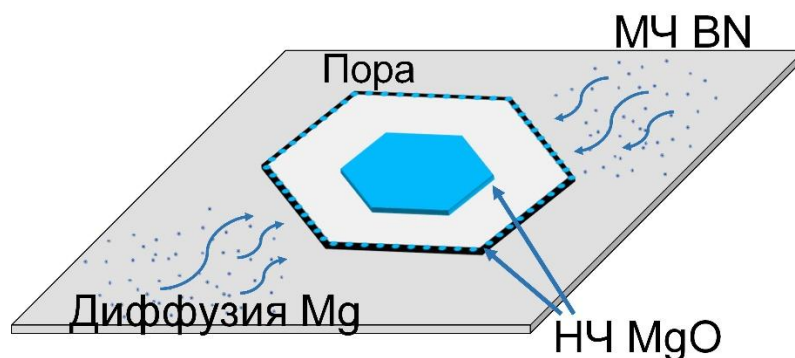


Рисунок 4.1.5 Схема образования НЧ MgO в ходе высокотемпературного отжига МЧ BN на воздухе.

4.1.2 Структура гетерогенных материалов Ag/MgO/BN

Стоит отметить, что обработанные МЧ BN подвергали многократной отмывке в дистиллированной воде перед использованием для синтеза НЧ Ag для снижения влияния оксида бора. НЧ Ag, осаждённые полиольным методом на подложке h-BN, характеризуются бимодальным распределением по размерам: относительно крупные НЧ (8–35 нм) сосуществуют с очень мелкими частицами размером 1–2 нм (Рисунок 4.1.6). Содержание Ag в образцах на основе исходных, а также предварительно термообработанных МЧ BN одинаково и составляет ~1,5 ат.% по данным ЭДС. Важное структурное различие заключается в характере распределения НЧ Ag: на дефектной подложке они осаждаются преимущественно вдоль краёв гексагональных пор. ПЭМ высокого разрешения подтвердило сосуществование НЧ Ag и MgO с межплоскостными расстояниями 0,213 нм (плоскость Ag(111)) и 0,206 нм (плоскость MgO(200)) в непосредственной близости друг от друга. Стоит отметить синхронность процессов формирования дефектов и оксидных

элементов структуры поверхности. В результате этого с одной стороны создаются новые предпочтительные места для формирования НЧ Ag на поверхности МЧ BN и в то же время эти участки поверхности функционализируются оксидом магния. Это позволяет более эффективно формировать новые границы раздела, выступающие активными центрами в реакции окисления CO.

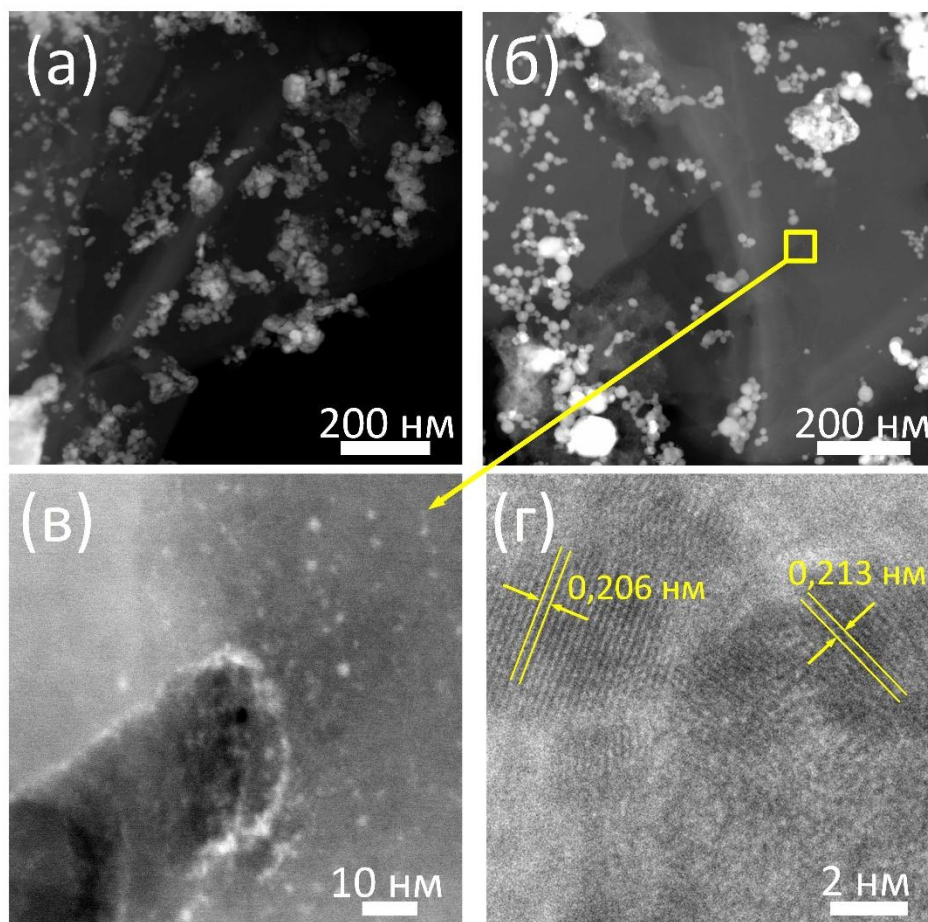


Рисунок 4.1.6 СПЭМ изображения (а-в) и ПЭМ изображение высокого разрешения (г) образца МЧ BN после отжига 950 °C на воздухе в течение 3 ч.

4.1.3 Каталитические свойства и роль границы раздела Ag/MgO

Ни исходные, ни отожжённые на воздухе МЧ BN без серебра не проявляют заметной каталитической активности в реакции окисления CO. Образец Ag на исходных МЧ BN не демонстрирует высокой активности: начало реакции при ~210 °C, достижение 75 % конверсии при 300 °C. Образец Ag/MgO/BN с дефектной подложкой существенно превосходит его: начало реакции при ~150 °C, температура полной конверсии CO $T_{100} = 250$ °C (Рисунок 4.1.7).

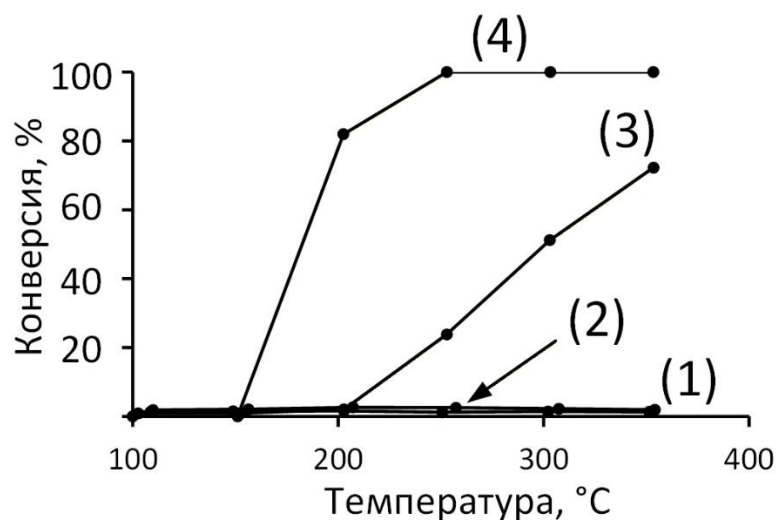


Рисунок 4.1.7 Зависимость конверсии CO от температуры испытаний для образцов: МЧ BN (1), МЧ BN после отжига (2), Ag/BN (3), Ag/MgO/BN (4).

Стоит отметить, что значительно разные каталитические свойства наблюдаются для образцов Ag/BN на основе исходных МЧ BN и Ag/MgO/BN на основе отожженных МЧ BN, для которых обзорные ПЭМ изображения выявляют схожую структуру (Рисунок 4.1.8).

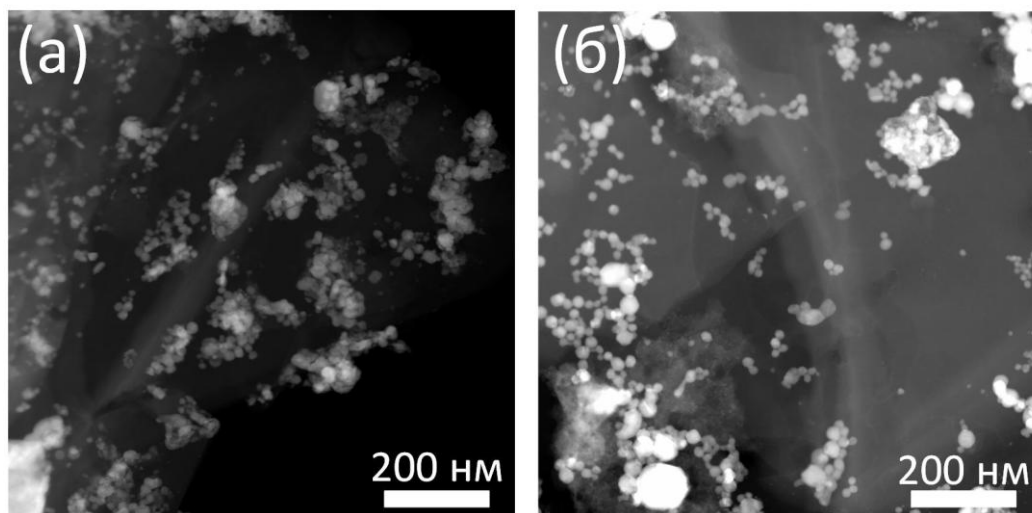


Рисунок 4.1.8 Обзорные ПЭМ изображения образцов Ag/MgO/BN (а) и Ag/BN (б).

Поскольку размер и распределение НЧ Ag в обоих образцах сопоставимы, повышенная активность трёхкомпонентной системы Ag/MgO/BN определяется рядом других факторов. Дефекты поверхности h-BN выступают в качестве областей для закрепления и стабилизации НЧ MgO и НЧ Ag, обеспечивая их тесный контакт. Сам по себе MgO неактивен в реакции окисления CO, однако, выступая в качестве компонента гетероструктурного материала, он способен влиять на адсорбционные характеристики

системы [203]. Кроме того, дефекты h-BN могут способствовать росту каталитической активности, в том числе в реакции окисления CO. Их роль может заключаться в повышении энергии адсорбции O₂ и активации кислорода за счёт ослабления связи O–O [204,205]. Таким образом, столь существенное различие в каталитических свойствах двух систем на основе исходных МЧ BN и МЧ BN, подвергнутых предварительному отжигу, достигается за счёт формирования новых границ раздела. Эти границы выступают в качестве активных центров. Они возникают при формировании НЧ Ag с дефектами, а также НЧ MgO на поверхности обработанных МЧ BN. Тем самым формирование дефектной функционализированной поверхности МЧ компенсирует их исходно низкую удельную поверхность. Причём рост свойств происходит не за счёт увеличения удельной поверхности, а через качественное изменение структуры поверхности. Важно отметить, что удельная поверхность МЧ BN после отжига изменяется незначительно, с 23 до 26 м²/г. Таким образом, удельная поверхность либо остаётся на том же уровне, что и у исходных МЧ, либо незначительно возрастает, вероятно, за счёт формирования НЧ MgO.

Для объяснения преимуществ границ раздела MgO/Ag в каталитической реакции сотрудниками лаборатории «Цифровое материаловедение» было проведено моделирование, которое показало, что положение уровня O₂s относительно уровня Ферми составляет –17,1 эВ для системы O–Ag и –17,5 эВ для системы O–Ag/MgO. Смещение на 0,4 эВ означает, что в присутствии MgO адсорбированный кислород становится более электрофильным вследствие перераспределения электронной плотности от Ag к MgO и соответствующего уменьшения отрицательного заряда адсорбированного O. Чем выше энергия связи, тем ниже отрицательный заряд кислорода и тем выше его электрофильность и активность в окислительном катализе [206]. Смещение уровня O₂s в присутствии MgO означает, что механизм действия второго компонента отличается от механизма, реализующегося для окисленной поверхности h-BN. Тогда как граница B–O–Ag активирует кислород через перенос заряда на молекулу O₂, граница Ag/MgO повышает электрофильность уже адсорбированного кислорода, снижая его отрицательный заряд. Это позволяет рассматривать h-BN как более универсальный носитель, поверхность которого может быть модифицирована различными способами, обеспечивающие различные механизмы роста каталитических свойств. Таким образом изменение структуры и состава поверхности носителя оказывает ключевое влияние на рост каталитических свойств материала. На Рисунке 4.1.9 приведена схема структуры поверхности образцов на основе исходных МЧ BN и подвергнутых отжигу, подчеркивающая разницу в структуре двух материалов.

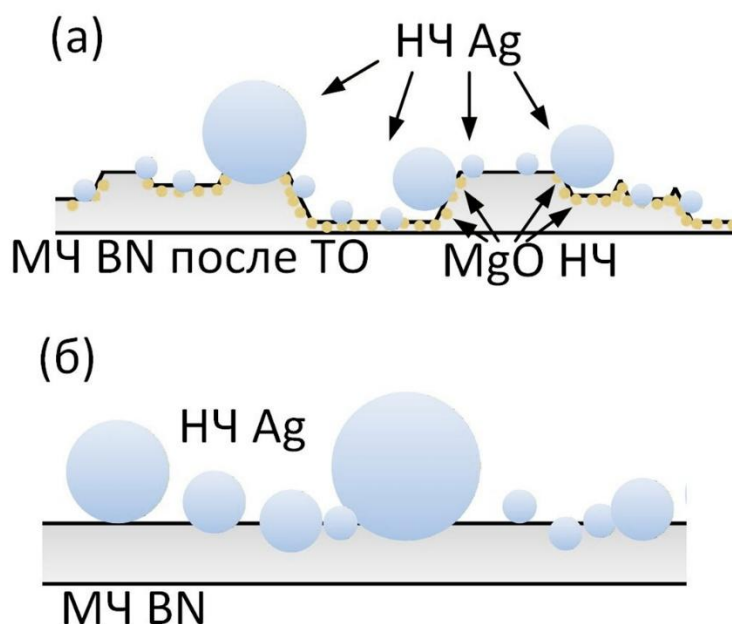


Рисунок 4.1.9 Схематическое изображение структуры поверхности образца Ag/MgO/BN (а) и Ag/BN (б).

Примечательно, что каталитическая активность системы на основе МЧ BN сопоставима с активностью систем Ag/НЧ BN, рассмотренных в главе 3, что подтверждает эффективность формирования дефектной структуры поверхности МЧ BN для повышения каталитических свойств систем на их основе, несмотря на сравнительно низкую удельную поверхность микрочастиц. Это позволяет рассматривать экономически более доступный порошок МЧ BN как альтернативу наноструктурным порошкам. Это открывает возможность использования более экономичных МЧ BN при сохранении каталитической эффективности.

4.2 Влияние природы металла на характер взаимодействия с носителем: Au/BN и Pt/BN

Для установления возможности применения h-BN в качестве носителя активных фаз различной природы и сопоставления свойств однокомпонентных активных фаз с близкими размерами наночастиц было проведено систематическое сравнение НЧ Au и Pt на носителе в виде НЧ BN в исходном и окисленном состояниях [193]. Настоящий раздел посвящён сравнению четырёх каталитических систем: Au/BN и Pt/BN на основе исходных и предварительно окисленных НЧ BN в реакции окисления CO.

В качестве носителей использованы НЧ BN, полученные методом плазмохимического синтеза, после вакуумного отжига при 1500 °C (обозначенные в данном

случае как исходные, с минимальным содержанием кислородных примесей) и НЧ BN после дополнительного кратковременного окислительного отжига при 1100 °С в течение 2 мин.

4.2.1 Структура гетерогенных материалов Au/BN и Pt/BN

Структурное состояние носителя до и после отжига исследовано методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [193]. В спектрах исходных и окисленных НЧ BN регистрируется интенсивный пик E_{2g} -моды h-BN. Пик расположен при 1362 см^{-1} для исходных и 1374 см^{-1} для окисленных НЧ (Рисунок 4.2.1).

Ширина пика на полувысоте (FWHM) уменьшается с $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ для исходных НЧ до $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ для окисленных. Поскольку ширина E_{2g} -моды отражает степень структурного совершенства материала, её уменьшение свидетельствует о росте кристалличности и снижении дефектности объёма h-BN после окислительного отжига. Этот вывод согласуется с установленным ранее ростом интенсивности рефлекса BN(002) на рентгенограмме НЧ BN, подверженных окислительному отжигу. Жидкая фаза B_2O_3 , образующаяся уже при $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$, стимулирует диффузионные процессы в h-BN и снижает дефектность материала.

Дополнительным признаком снижения дефектности служит изменение фона спектра. Отношение интенсивности пика E_{2g} к уровню фона возрастает с ~ 5 для исходных НЧ до ~ 10 для окисленных. Высокий фон связывается с фотолюминесценцией дефектов и примесей h-BN, поэтому его ослабление после окислительного отжига согласуется с уменьшением концентрации данных элементов структуры.

Смещение пика E_{2g} в сторону больших волновых чисел на $\sim 12 \text{ см}^{-1}$ при окислении (с 1362 до 1374 см^{-1}) указывает на наличие остаточных напряжений в структуре h-BN. Смещение E_{2g} -моды в область больших волновых чисел является характерным признаком сжимающих напряжений в решётке h-BN. Оценка по величине смещения с использованием грюнайзеновского параметра E_{2g} -моды даёт деформацию, по модулю составляющую порядка нескольких десятых процента. Возникновение напряжений связывается с кристаллизацией оксида бора при охлаждении после отжига. Жидкая при температуре отжига фаза B_2O_3 обеспечивает релаксацию структуры, а при последующей кристаллизации создаёт механические напряжения в прилегающих слоях h-BN.

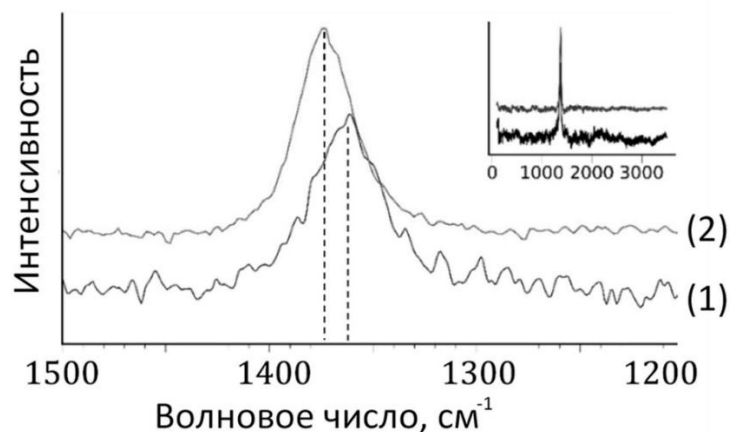


Рисунок 4.2.1 СКР спектры НЧ BN в исходном состоянии (1) и после окислительного отжига (2) [193].

Результаты СЭМ показывают, что средний размер НЧ Au возрастает при переходе от исходного к окисленному носителю: с 7 нм на исходных НЧ BN до 13 нм на окисленных. Средний размер НЧ Pt составляет 3 нм на исходных НЧ BN и 4 нм на окисленных (Рисунок 4.2.2). В результате РФЭС анализа не было выявлено окисленного состояния металлов: Au 4f и Pt 4f представлены единственной компонентой, соответствующей металлическим Au⁰ и Pt⁰ с характерной асимметричной формой пиков.

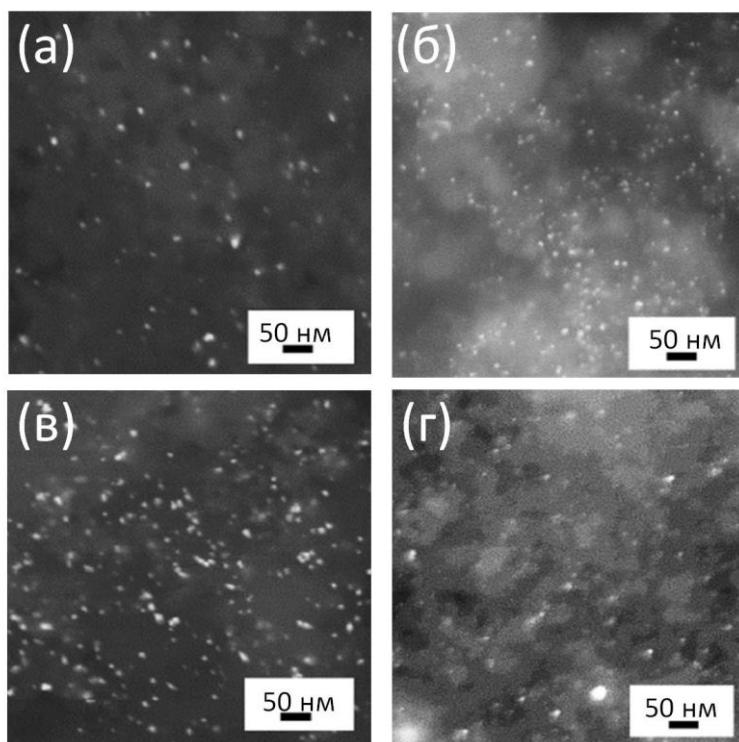


Рисунок 4.2.2 СЭМ изображения образцов Au/BN (а,б) и Pt/BN (в,г), полученных на основе исходных (а,в) и предварительно окисленных (б,г) НЧ BN [193].

4.2.2 Каталитическая активность и роль носителя в окислении СО

Гетерогенные материалы с Pt демонстрируют существенно более высокую каталитическую активность в реакции окисления СО по сравнению с материалами с активной фазой Au. Для систем Pt/BN начало реакции наблюдается ниже 100 °С, полная конверсия СО достигается при ~190 °С. Для систем Au/BN полная конверсия СО достигается при 300 °С на исходном носителе и 350 °С на окисленном (Рисунок 4.2.3).

В случае снижения среднего размера НЧ Au ниже 10 нм, катализаторы на их основе способны проявлять выраженные свойства [207]. Вместе с тем средний размер НЧ на исходном и окисленном носителе существенно различается (7 и 13 нм), тогда как каталитические характеристики близки.

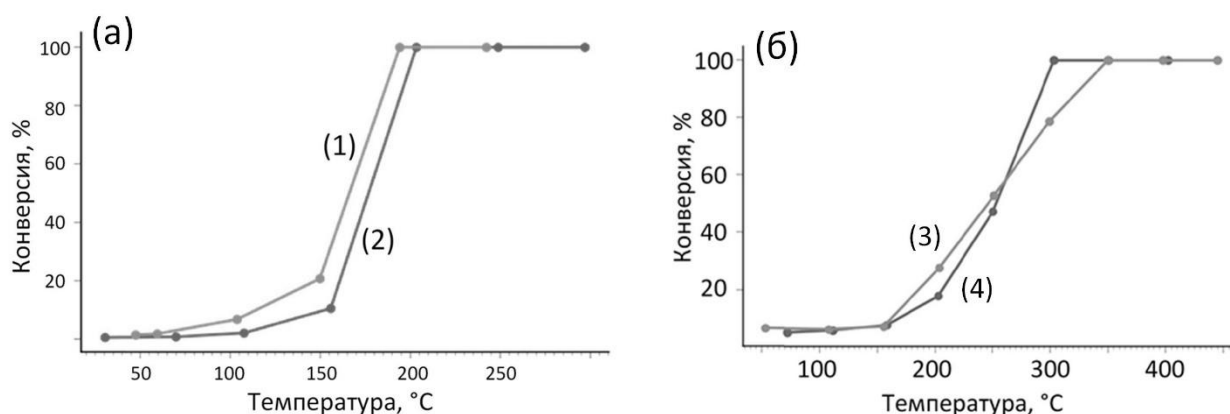


Рисунок 4.2.3 Зависимость конверсии СО от температуры испытаний для образцов Pt/BN (а) и Au/BN (б), полученных на основе предварительно окисленных (1,3) и исходных (2,4) НЧ BN [193].

С целью объяснения наблюдаемой разницы в активности катализаторов сотрудниками лаборатории «Цифрового материаловедения» было проведено компьютерное моделирование [193]. Энергия сорбции кислорода на границе раздела Pt/BN выше, чем на свободной наночастице Pt, на 0,4–0,9 эВ, тогда как для системы Au/BN аналогичное различие не превышает ~0,1 эВ. Таким образом, носитель h-BN существенно изменяет сорбционные свойства НЧ Pt и практически не влияет на НЧ Au, что согласуется с более высокой активностью Pt/BN в окислении СО [208].

Стоит отметить, что из приведённых данных не следует, что усиление адсорбции кислорода само по себе повышает каталитическую активность. Согласно принципу Сабатье, оптимальной является промежуточная энергия связывания реагента с поверхностью: как слишком слабое, так и слишком сильное связывание снижает скорость реакции. В одной из первых работ по применению системы Pt/BN в окислительных

процессах высокая активность в глубоком окислении метанола, превосходящая активность классических катализаторов Pt/Al₂O₃, была обоснована слабым связыванием кислорода на кластерах Pt, расположенных на поверхности BN [209]. Таким образом, роль носителя состоит не в максимизации энергии адсорбции, а в её оптимизации для данной реакции.

Повышенная чувствительность Pt к носителю, и в особенности к h-BN, обусловлена характеристиками её электронной структуры. Платина имеет частично заполненную 5d-зону, расположенную вблизи уровня Ферми. Изменение её заполнения или положения непосредственно отражается на прочности связи с адсорбированным кислородом. При контакте с h-BN электронная структура на границе раздела перестраивается. Происходят перенос заряда, гибридизация 5d-состояний Pt с состояниями бора и азота, смещение центра d-зоны и изменение локальной координации. Этому способствуют особенности поверхности носителя: электронодефицитный бор, электронообогащённый азот, полярная связь B–N и высокая реакционная способность оборванных связей на вакансиях бора и азота. Подобная перестройка электронных свойств Pt на дефектном h-BN описана в литературе [208].

Другая картина складывается для Au. Электронная конфигурация Au (5d¹⁰6s¹) характеризуется практически полностью заполненной 5d-зоной, расположенной существенно ниже уровня Ферми. По этой причине механизм изменения химической связи через заполнение d-состояний для золота выражен значительно слабее. Важно отметить, что слабое взаимодействие Au возможно даже с бездефектным h-BN. Это взаимодействие усиливается при наличии вакансий в h-BN, что может способствовать адсорбции и активации молекулярного кислорода [210]. Однако возможность реализации этого взаимодействия критически зависит не только от среднего размера НЧ Au, но и ширины распределения по размерам. Широкое распределение, наблюдаемое для НЧ Au на окисленном носителе, ограничивает проявление этого эффекта, что согласуется с близкими каталитическими характеристиками систем Au/BN при заметном различии среднего размера частиц.

Таким образом при сравнении систем Au/BN и Pt/BN было установлено, что h-BN является универсальным носителем для различных благородных металлов, а также выявлено влияние электронного взаимодействия металл–носитель на каталитические характеристики материалов.

4.3 Биметаллические катализаторы FePt/BN: синтез и влияние среды активации на каталитические свойства

Введение второго компонента (MgO) в систему Ag/BN качественно меняет ее каталитические свойства за счёт формирования новых границ раздела и модификации электронной структуры активной фазы. Развитием этого подхода является переход к активным фазам в виде биметаллических частиц. Из биметаллических систем особый интерес представляет FePt: это соединение способно находиться как в химически разупорядоченной фазе A1, так и в химически упорядоченной фазе L1₀ с чередованием плоскостей Fe и Pt, что может влиять на адсорбционные и каталитические свойства материала.

Настоящий раздел посвящён синтезу гетерогенных катализаторов FePt/BN полиольным методом с использованием этиленгликоля в качестве среды синтеза, на основе НЧ BN, полученных плазмохимическим методом, исследованию их структуры до и после термической активации в атмосфере водорода. В качестве носителей использовали НЧ BN, полученные плазмохимическим методом.

4.3.1 Структура FePt/BN до и после термической активации

По данным ПЭМ, поверхность НЧ BN в исходном состоянии равномерно покрыта биметаллическими НЧ FePt со средним размером 3,4 нм и максимальным размером не более 5 нм. Термическая активация, состоящая в отжиге в атмосфере водорода при 500 °С в течение 8 ч, приводит к умеренной агломерации НЧ: средний размер возрастает до 8,6 нм, максимальный достигает 20 нм (Рисунок 4.3.1). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера из данных рентгенофазового анализа, составил 2,2 нм до активации и 6,5 нм после, что хорошо согласуется с данными ПЭМ (Рисунок 4.3.2).

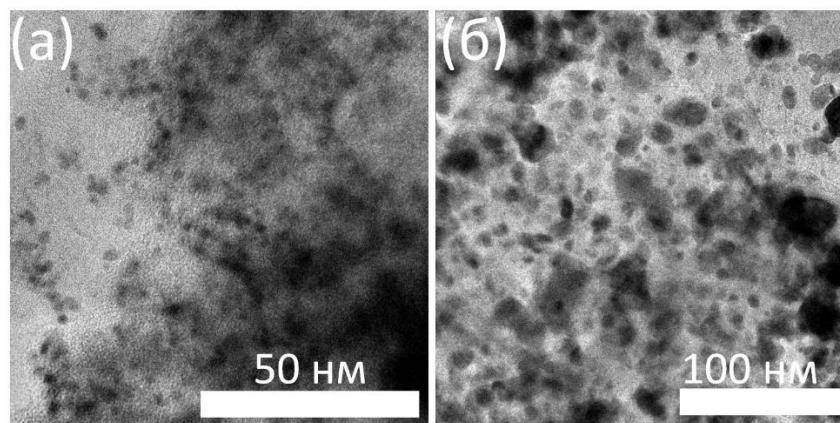


Рисунок 4.3.1 ПЭМ изображения образца FePt/BN до (а) и после активации (б).

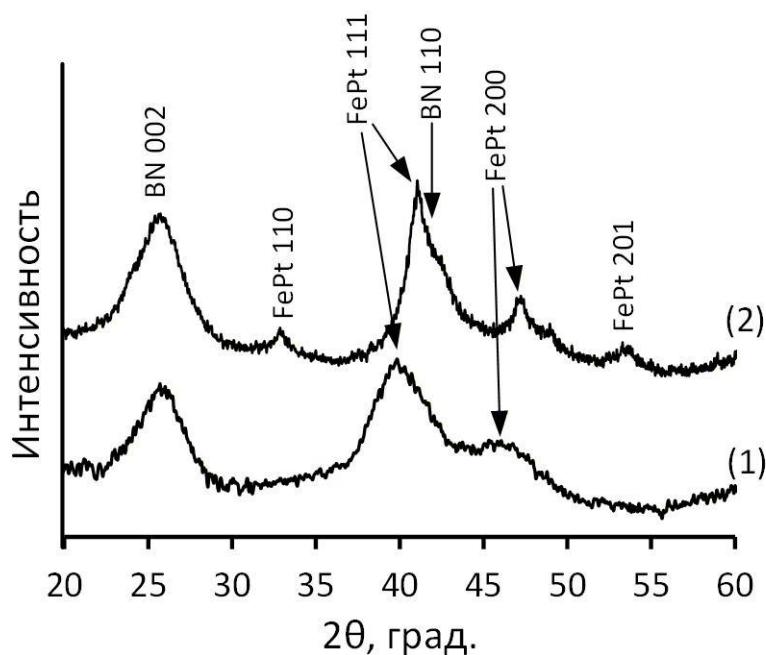


Рисунок 4.3.2 Рентгенограммы образца FePt/BN до (1) и после (2) активации.

Помимо укрупнения, рентгенофазовый анализ фиксирует качественное изменение структуры НЧ: смещение рефлексов FePt(111) и FePt(200) в сторону больших углов 2θ и появление нового рефлекса FePt(110). Эти изменения указывают на химическое упорядочение в структуре: переход фазы A1 в суперструктуру L1₀-FePt [211].

РФЭС-анализ материала в состоянии после синтеза фиксирует слабые сигналы Fe 2p и Pt 4d. Их низкая интенсивность, вероятно, вызвана загрязнением поверхности полимерными и побочными продуктами синтеза. После активации сигналы становятся более интенсивными, соотношение сигнал-шум возрастает. В спектре Fe 2p_{3/2} разложение на компоненты выявляет железо в степенях окисления Fe³⁺ (711,0 эВ) и Fe²⁺ (712,6 эВ), что свидетельствует о частичном окислении железа на поверхности НЧ. Пик Pt 4d_{5/2} (315,3 эВ) соответствует преимущественно металлической платине. Небольшой сдвиг [212] в сторону более высоких энергий связи по сравнению с литературными данными для чистой Pt согласуется с химическим упорядочением структуры FePt и сопутствующими изменениями в электронной структуре интерметаллида [213].

4.3.2 Химическое состояние поверхности FePt/BN после активации в He и H₂

Важной задачей является систематическое сравнение двух сред активации: водорода и инертного гелия по их влиянию на химическое состояние поверхности и каталитическую активность системы FePt/BN, полученной полиольным методом на основе НЧ BN, полученным шаровым размолотом МЧ BN, в реакции окисления CO.

В качестве объекта исследования рассмотрена система FePt/BN на основе НЧ BN без какой-либо предварительной обработки. По данным ЭДС, химический состав образца (ат.%): В – 51,2; N – 44,6; O – 3,6; Fe – 0,3; Pt – 0,3, что подтверждает эквиатомный состав биметаллических НЧ. Активация сопровождается незначительной агломерацией НЧ: средний размер возрастает до 3,2 нм при 500 °С и до 4,5 нм при 800 °С независимо от среды активации. Согласно обзорным ПЭМ изображениям, а также СПЭМ изображениям и соответствующим картам распределения элементов НЧ FePt равномерно распределены по носителю, а также, что в них нет областей с повышенной концентрацией одного или другого металла (Рисунок 4.3.3).

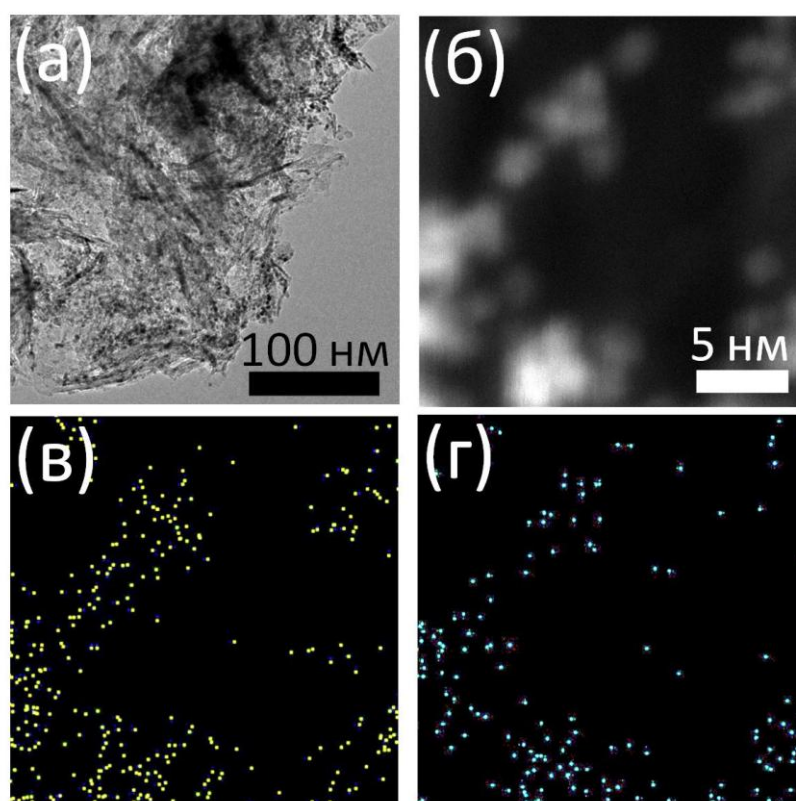


Рисунок 4.3.3 Обзорное ПЭМ изображение (а), а также СПЭМ изображение (б) и соответствующие ему карты распределения Fe (в) и Pt (г) для образца FePt/BN.

Наиболее заметные различия между образцами, активированными в водороде и гелии, обнаруживаются в спектрах Pt 4f. В обоих случаях основной вклад в сигнал вносит металлическая Pt^0 , однако дополнительная компонента при $\sim 77,0$ эВ ($Pt\ 4f_{7/2}$) имеет существенно разный характер в зависимости от среды активации (Рисунок 4.3.4). В образце, активированном в гелии, её вклад составляет $\sim 15\%$ и не изменяется при повышении температуры активации с 500 до 800 °С, что позволяет связать ее с присутствием на поверхности небольшого количества кислорода, адсорбированного при контакте образца с

воздухом. В образце, активированном в водороде, вклад этой компоненты составляет ~32 % при 500 °С и нарастает до ~38 % при 800 °С. Монотонный рост с повышением температуры активации свидетельствует об адсорбции водорода на поверхности биметаллических НЧ предположительно в атомарной форме после диссоциации на платиновых центрах. Стоит отметить, что допустимо предположение о проникновении атомарного водорода в решётку и приповерхностные слои НЧ FePt.

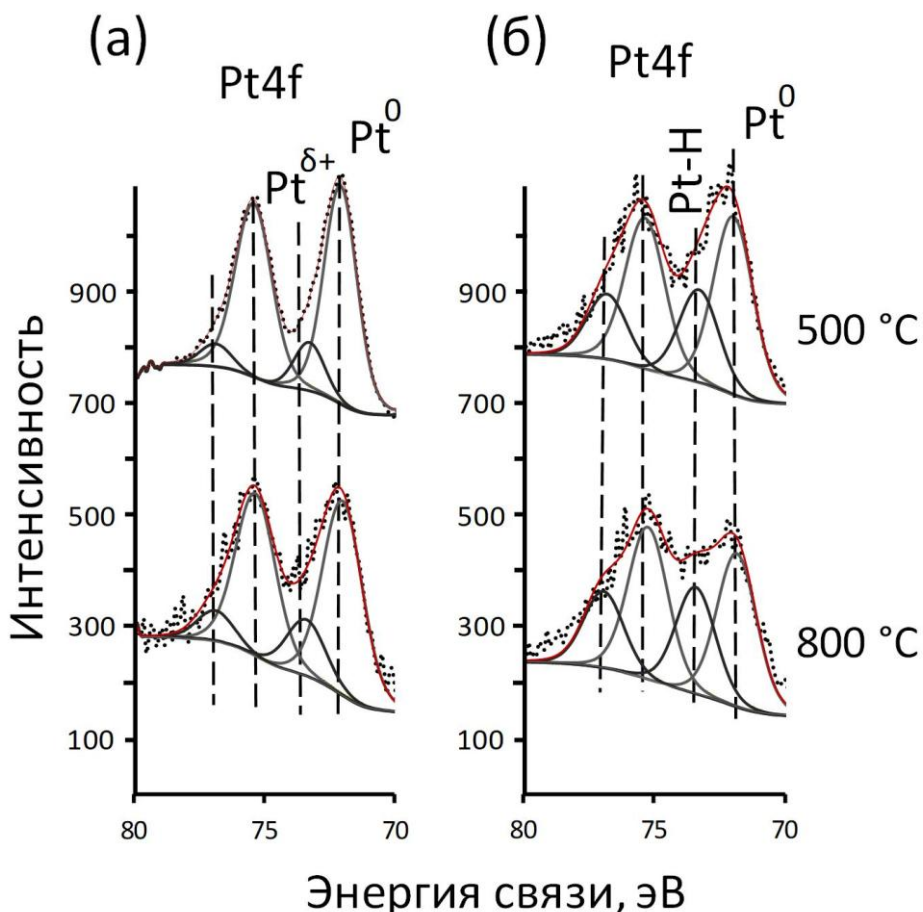


Рисунок 4.3.4 РФЭС спектры Pt4f высокого разрешения для образца FePt/BN после активации в водороде при различных температурах.

4.3.3 Каталитическая активность и влияние среды активации

Результаты каталитических испытаний выявили существенное различие между двумя образцами. Образец, активированный в гелии, достигает полной конверсии CO при 156 °С, а заметная активность (~20 % конверсии) достигается уже вблизи 100 °С (Рисунок 4.3.5). Это позволяет классифицировать данный материал как низкотемпературный катализатор окисления CO. Стоит отметить, что высокие свойства системы достигаются при содержании активной фазы менее 1 ат.%. Образец, активированный в водороде,

показывает существенно более низкую активность: полная конверсия CO достигается только при 253 °C, а при низких температурах конверсия не превышает 5 %.

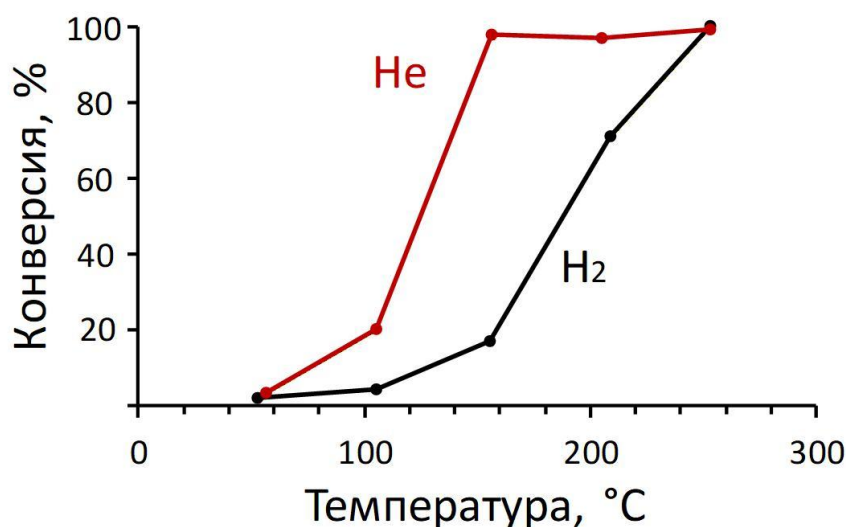


Рисунок 4.3.5 Зависимость конверсии CO от температуры испытаний для образца FePt/BN, активированного в атмосфере гелия и водорода.

Снижение активности образца, активированного в H₂, объясняется двумя взаимосвязанными механизмами. При низких температурах десорбция поверхностного водорода недостаточно интенсивна, и адсорбированный водород блокирует активные центры Pt, препятствуя адсорбции CO и O₂. При более высоких температурах, по мере частичного освобождения центров, в реакторе протекает не только реакция окисления CO, а процесс, аналогичный реакции PROX (selective preferential oxidation): часть подаваемого кислорода расходуется на окисление адсорбированного водорода ($2H_{\text{адс}} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$), что снижает эффективность конверсии CO [214]. Важно, что водород может поступать не только с поверхности НЧ FePt, но и предположительно из объёма подложки h-BN, обладающей высокой сорбционной ёмкостью по отношению к водороду и способной служить его резервуаром через механизм перелива (spillover).

4.4 Биметаллические катализаторы (Ni,Cu)/BN в паровом риформинге метанола

Рассмотренные выше системы объединяет использование драгоценных металлов (Ag, Pt, Au) в качестве активной фазы; биметаллические наночастицы FePt представляют более компромиссный с экономической точки зрения. Применение недорогих переходных металлов при сохранении h-BN в качестве носителя расширяет практические перспективы и позволяет проверить, распространяются ли установленные закономерности

взаимодействия активной фазы с носителем для этих систем. В качестве такой системы рассмотрен гетероструктурный материал $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ в реакции парового риформинга метанола.

Каталитические свойства системы $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ в паровом риформинге метанола, были установлены в работе [192]. В настоящем разделе эти результаты рассматриваются как пример распространения активной роли носителя на биметаллические фазы недорогих металлов.

4.4.1 Структура и химическое состояние $(\text{Ni,Cu})/\text{BN}$

Образцы получали последовательной пропиткой порошка НЧ BN водными растворами нитратов никеля и меди с последующим восстановлением в потоке H_2/Ar при $350\text{ }^\circ\text{C}$. По данным рентгенофазового анализа материал содержит фазы h-BN и сплава $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$. По данным ПЭМ размер большей части частиц не превышает 6,5 нм. Содержание металлической фазы по данным ЭДС составляет 1–1,5 ат.% при соотношении $\text{Cu/Ni} = 4,5:1$. Аналогичные результаты были получены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Рисунок 4.4.1).

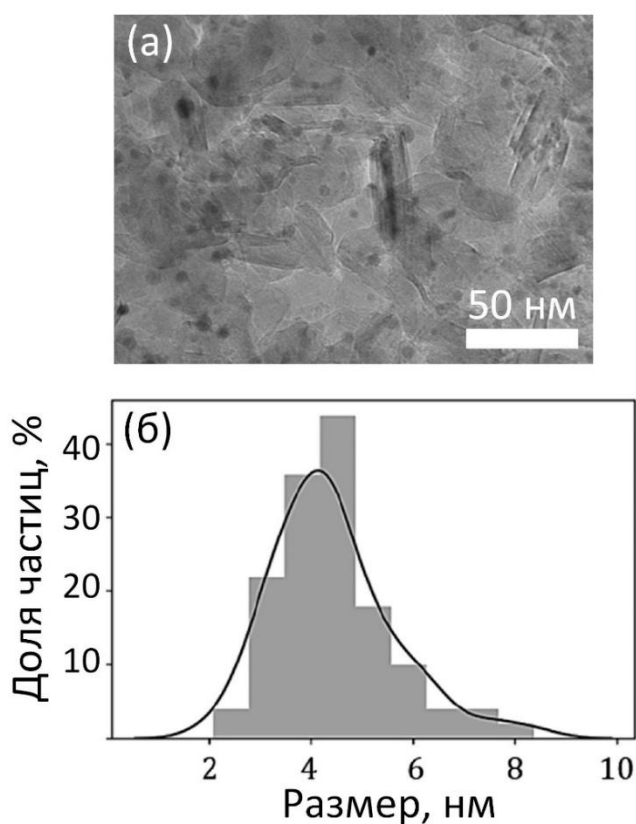


Рисунок 4.4.1 ПЭМ изображение (а) и распределение НЧ CuNi по размерам в образце $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ [192].

Согласно данным РФЭС спектр $\text{Cu } 2p_{3/2}$ можно разложить на компоненты, последовательно смещённые в область больших энергий связи: Cu^0 , CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Рисунок 4.4.2). Помимо них, регистрируется слабо выраженное плечо при энергии связи более высокой, чем у $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это плечо может появиться в результате с специфического поверхностного окружения Cu^{2+} , отвечающего высокой координации меди гидроксильными группами ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdots \text{OH}$). Основной вклад в спектр (около 90 %) вносят компоненты Cu^0 и CuO , поэтому дальнейший анализ проведён по их соотношению.

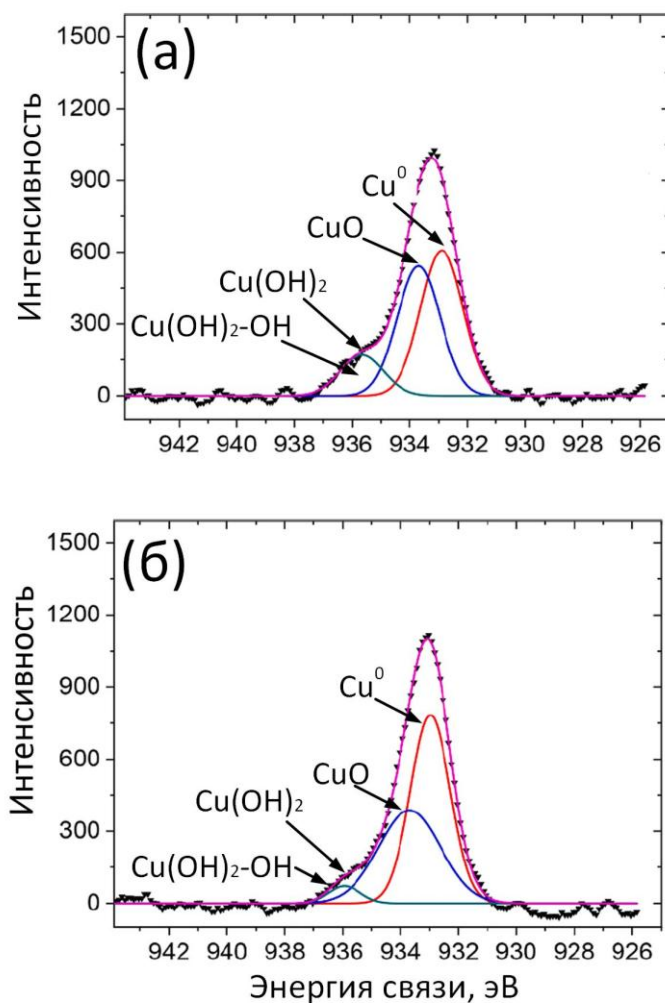


Рисунок 4.4.2 РФЭС спектры высокого разрешения образца $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ до (а) и после каталитических испытаний (б) [192].

После каталитических испытаний химическое состояние поверхности активных частиц меняется мало. Так, соотношение компонент Cu^0 и CuO изменяется незначительно: отношение площадей пиков Cu^0/CuO возрастает с $\sim 1,17$ до $\sim 1,25$. Такое изменение не связывается с восстановлением оксидных и гидроксидных форм до металлической меди. Более вероятной причиной является увеличение размера НЧ в ходе испытаний,

установленное методом ПЭМ. В отличие от исходного состояния граница размеров подавляющей доли частиц сдвинута до 10 нм. При малом размере частиц глубина анализа РФЭС сопоставима с их размером, вследствие чего окисленная поверхность может давать дополнительный вклад в сигнал. При укрупнении частиц глубины анализа становится недостаточной для охвата всего объёма, и сигнал определяется толщиной окисленной поверхности и прилегающей к ней металлической основы. Стоит отметить, что в спектре $\text{Cu } 2p_{3/2}$ отсутствует характерный спутник, обычно наблюдаемый для Cu^{2+} . Отсутствие спутника подтверждает преимущественно металлическое состояние меди в составе биметаллических наночастиц. В металлической меди электронная структура определяется делокализованными $3d^{10}/4s$ -электронами, тогда как спутник характерен для локализованных состояний Cu^{2+} с конфигурацией $3d^9$.

4.4.2 Каталитическая активность в паровом риформинге метанола и окислении СО

Каталитические свойства системы $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ в паровом риформинге метанола установлены в работе [192]. Реакция начинается при $\sim 220^\circ\text{C}$, наибольшая производительность достигается при $320\text{--}350^\circ\text{C}$. В продуктах регистрируется преимущественно H_2 и CO_2 , тогда как СО во всём интервале температур практически не выявляется.

Выход H_2 и CO_2 возрастают с температурой по-разному. Производительность по H_2 резко увеличивается в интервале $240\text{--}280^\circ\text{C}$, достигая $\sim 1,4 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, после чего рост замедляется и значение выходит на плато на уровне $\sim 1,7 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$: прирост производительности по H_2 при переходе от интервала $250\text{--}280^\circ\text{C}$ к интервалу $315\text{--}350^\circ\text{C}$ уменьшается примерно в семь раз. Производительность по CO_2 возрастает более равномерно, без выраженного плато, и продолжает увеличиваться вплоть до 350°C , достигая $\sim 0,7 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Вследствие этого отношение выходов H_2 и CO_2 , повышенное в среднем интервале температур, снижается с ростом температуры.

Такое расхождение температурных зависимостей согласуется с двухстадийным характером процесса: разложением метанола с выделением H_2 и последующим окислением промежуточного СО с образованием CO_2 [215]. Производительность по H_2 определяется преимущественно первой стадией и выходит на плато по мере приближения конверсии метанола к 100% вблизи 320°C . Выход CO_2 определяется второй стадией, протекающей через удержание промежуточного СО на поверхности и потому отстающей от разложения метанола, вследствие чего продолжает возрастать во всём исследованном температурном интервале. Повышенное отношение H_2/CO_2 при промежуточных температурах указывает на то, что часть углеродсодержащих реагентов при этих температурах удерживается на

поверхности в форме промежуточного СО и окисляется до CO_2 по мере повышения температуры, а не выделяется в газовую фазу. Этим объясняется одновременное отсутствие СО среди газообразных продуктов и отставание выхода CO_2 от выхода H_2 . Схожие процессы наблюдались для однокомпонентных систем Ni/BN и Cu/BN [216,217], а также для носителя ZrO_2 [218].

Активность в окислении СО рассмотрена отдельно как самостоятельная реакция (Рисунок 4.4.3). На образце $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ после активации при 350°C окисление СО начинается вблизи 100°C , при 150°C конверсия достигает $\sim 25\%$, а полная конверсия достигается вблизи 200°C . Интервал роста конверсии составляет около 100°C , причём основной прирост приходится на интервал $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Поскольку полная конверсия СО достигается вблизи 200°C , во всём рабочем интервале риформинга поверхность катализатора остаётся активной в окислении СО. Это согласуется с установленным выше отставанием выхода CO_2 от выхода H_2 : промежуточный СО, образующийся при разложении метанола, удерживается на поверхности и окисляется до CO_2 по мере повышения температуры, вследствие чего выход CO_2 продолжает возрастать и после выхода H_2 на плато. Тем самым низкотемпературная активность в окислении СО объясняет форму температурной зависимости выхода CO_2 .

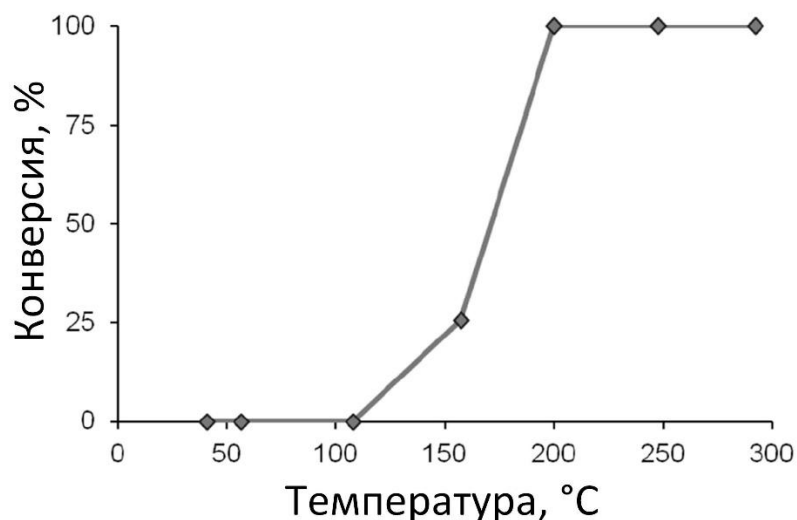


Рисунок 4.4.3 Зависимость конверсии СО от температуры испытаний образца $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ [192].

4.5 Одноатомные катализаторы Pt/BNO

Все исследованные системы: Ag/BN, Ag/MgO/BN, FePt/BN содержали активную металлическую фазу в виде наночастиц с содержанием металла, как правило, не ниже ~1 ат.%. Принципиально иной подход к повышению эффективности использования активного металла реализуется в одноатомных катализаторах (ОАК), где активная фаза представлена изолированными на носителе атомами. Потенциально ОАК обеспечивают максимально возможную удельную активность металла. Однако абсолютная производительность и стабильность таких систем требуют дополнительных исследований. Настоящий раздел посвящён применению нанокристаллического оксинитрида бора BNO в качестве носителя для активной фазой на основе платины при сверхмалых ее концентрациях (до 0,0085 масс.%) и экспериментальной проверке способности одноатомных и кластерных форм Pt обеспечивать высокую удельную производительность в реакции окисления CO.

Носитель BNO получали методом низкотемпературного аммонолиза борной кислоты, что обеспечивает развитую удельную поверхность ($150 \text{ м}^2/\text{г}$) [219]. Содержание Pt в трёх синтезированных образцах составило 0,4; 0,04 и $8,5 \cdot 10^{-3}$ масс.%.

4.5.1 Структура и химическое состояние Pt/BNO

Рентгенофазовый анализ был проведен для всех трёх образцов. Рентгенограммы не показали рефлексов металлической Pt, даже в случае образца с наиболее высоким ее содержанием. При этом хорошо различимы характерные пики h-BN (Рисунок 4.5.1).

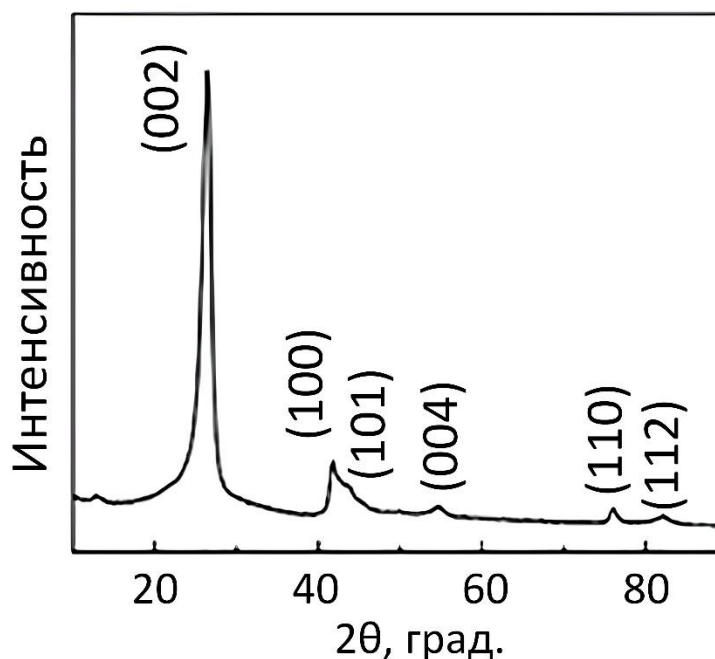


Рисунок 4.5.1 Рентгенограмма образца Pt/BNO с высоким содержанием Pt.

Результаты РФЭС-анализ образца с содержанием Pt 0,4 масс.% не позволили установить сигнал Pt, по всей видимости, её концентрация находится ниже предела обнаружения метода. Результаты РФЭС показали, что концентрация кислорода в поверхности образца составляет 5,1 ат.%. Характер разложения спектров B1s и N1s свидетельствует, что кислород присутствует в форме связей B–O и N–O, характерных для оксинитрида бора (Рисунок 4.5.2).

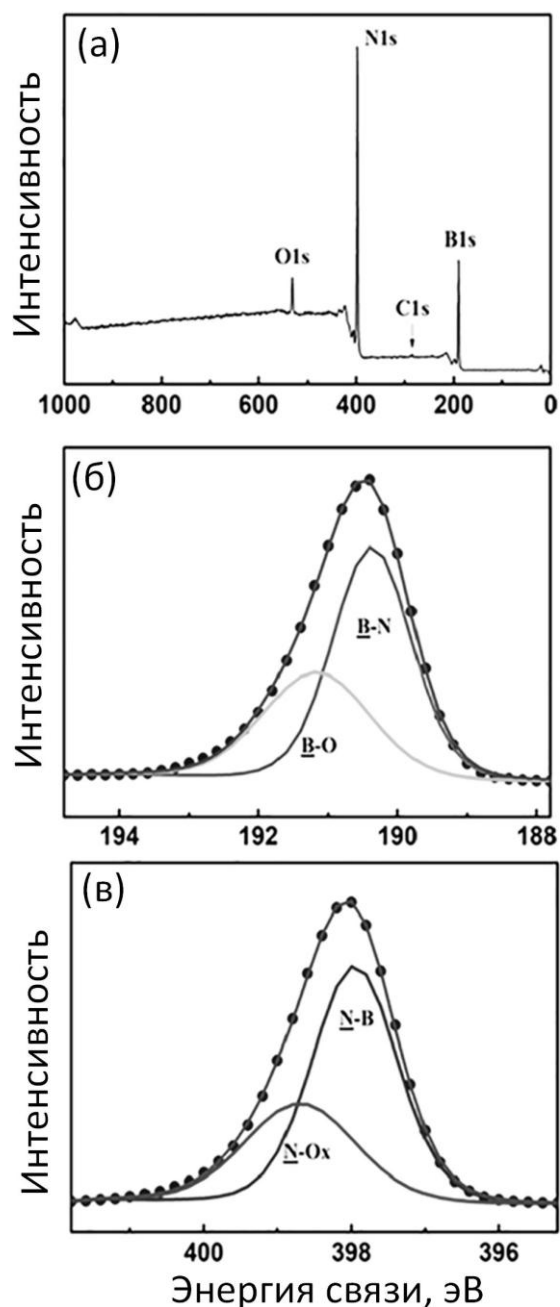


Рисунок 4.5.2 Обзорный РФЭС спектр (а) и спектры высокого разрешения для B1s (б) и N1s (в) образца Pt/BNO с высоким содержанием Pt.

СПЭМ-анализ позволил установить, что в образце с содержанием Pt 0,4 масс.% присутствуют НЧ Pt размером до 20 нм, в образце 0,04 масс.% – НЧ менее 10 нм, тогда как в образце 0,0085 масс.% наночастицы не обнаруживаются. В обоих образцах с низким содержанием Pt выявлены одиночные атомы Pt и их субнанометровые кластеры, однако в образце с минимальным содержанием металла доля изолированных атомов заметно выше (Рисунок 4.5.3).

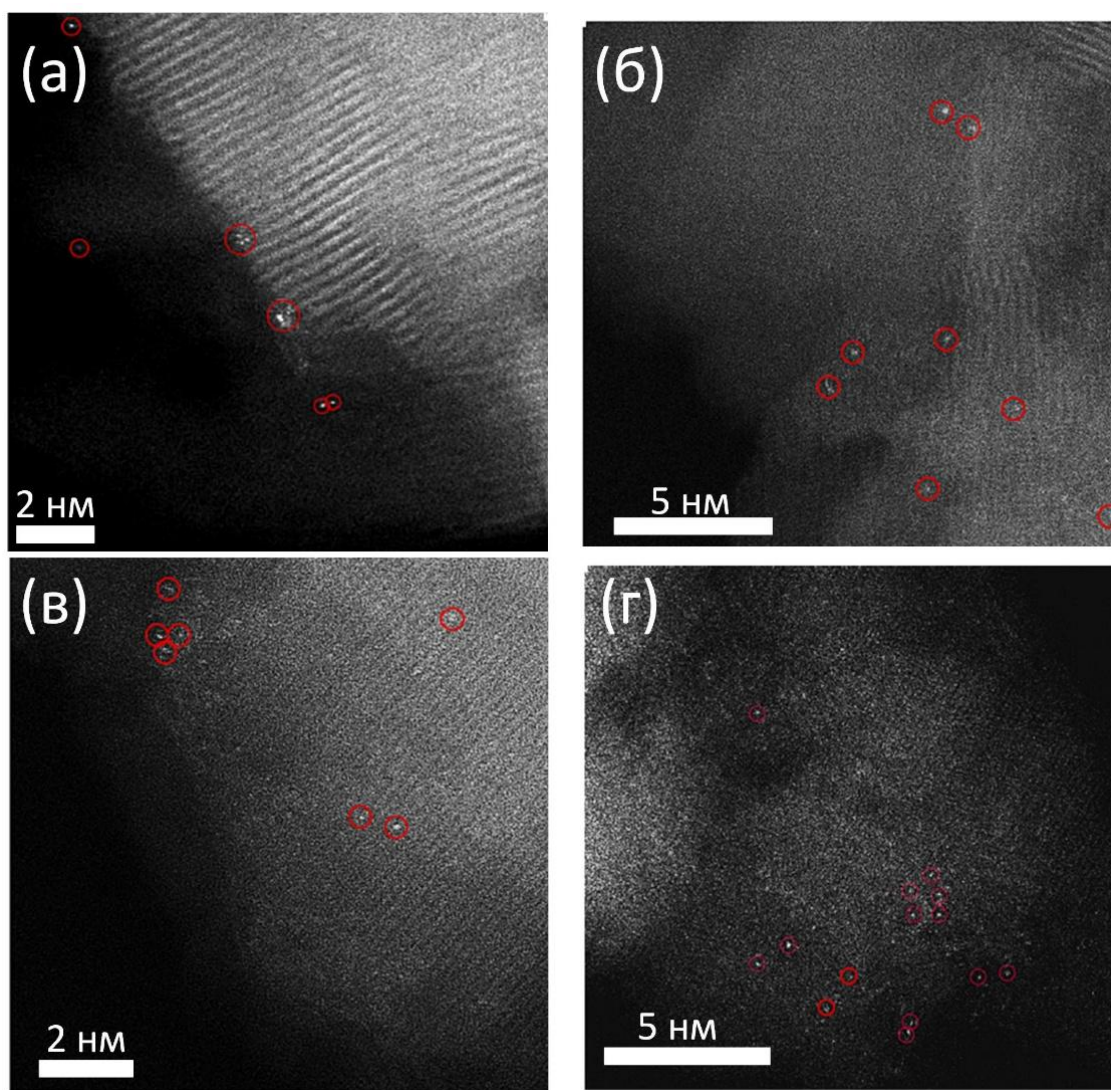


Рисунок 4.5.3 СПЭМ изображения атомного разрешения образцов Pt/BNO с высоким (а,б) и низким (в,г) содержанием Pt.

4.5.2 Каталитическая активность и удельная производительность в окислении СО

Собственная каталитическая активность носителя BNO без активной фазы находится на низком уровне (~15 % конверсии при 450 °С). Для всех Pt-содержащих образцов начало реакции наблюдается при 200 °С. Температура полной конверсии СО составляет 450 °С для образца с содержанием Pt 0,4 масс.% и 380 °С для образцов с 0,04 и

0,0085 масс.%. (Рисунок 4.5.4). Примечательно, что каталитическая активность двух последних образцов практически неразличима, несмотря на пятикратное различие в содержании металла.

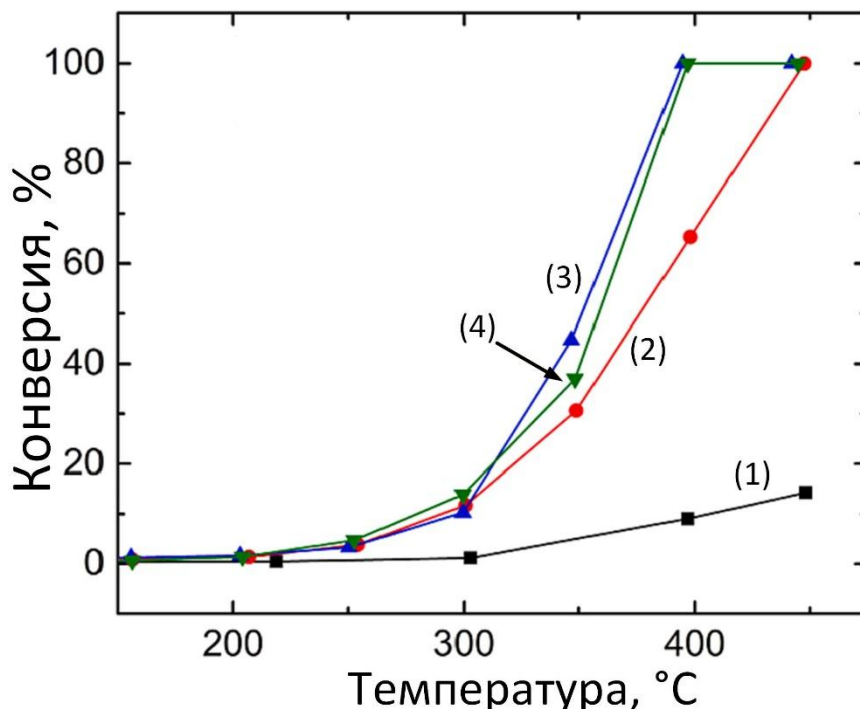


Рисунок 4.5.4 Зависимость конверсии CO от температуры испытаний образцов BNO (1), Pt/BNO с высоким (2), средним (3), низким (4) содержанием Pt.

Для количественного сравнения систем с существенно разным содержанием Pt была использована удельная производительность P_m (моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1}\text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$), нормированная на массу активного металла. Образец с содержанием Pt 0,0085 масс.% демонстрирует $P_m = 176,6$ моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1}\text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 300 °C и 1270,6 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1}\text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 400 °C. Образец с содержанием Pt 0,4 масс.% при тех же условиях показывает только 3,2 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1}\text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 300 °C. Таким образом, снижение содержания Pt более чем в 47 раз (от 0,4 до 0,0085 масс.%) приводит к возрастанию удельной производительности примерно в 55 раз. Столь резкое снижение удельной производительности при укрупнении активной фазы объясняется ослаблением взаимодействия НЧ Pt с кислородными дефектами подложки по сравнению с одиночными атомами. Энергии активации, рассчитанные из данных температурно-программированного окисления в приближении кинетики первого порядка по O_2 , оказались одинаковыми для всех образцов: $E_a = 61$ кДж/моль, что указывает на единый механизм реакции вне зависимости от формы, в которой Pt присутствует на подложке (Рисунок 4.5.5).

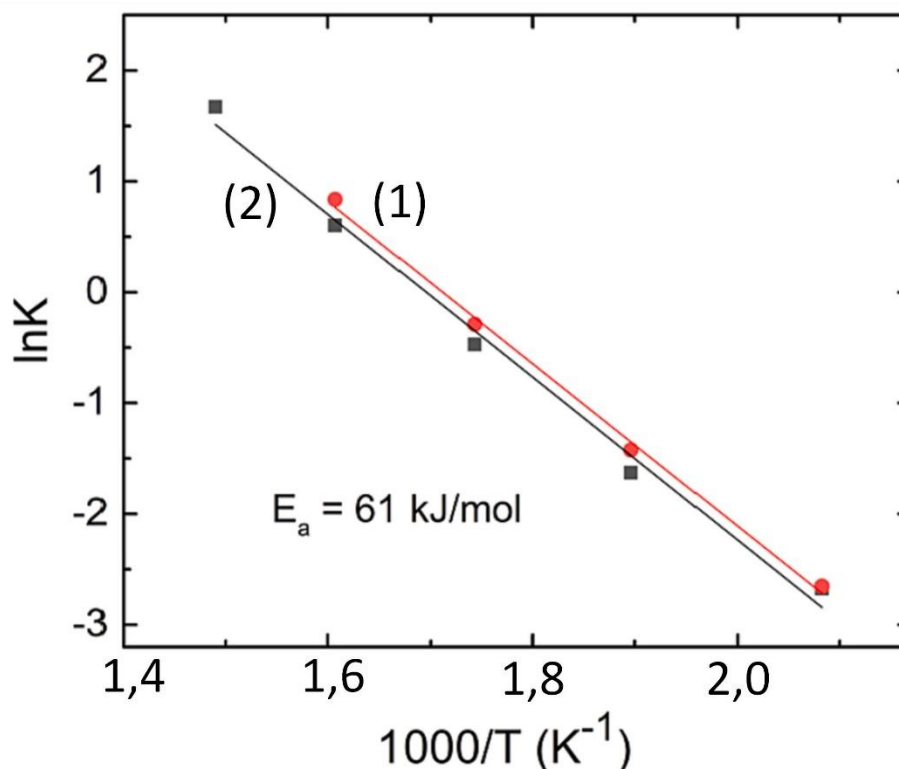


Рисунок 4.5.5 Константы скорости реакции, построенные в координатах Аррениуса для образцов Pt/BNO с высоким (1) и низким (2) содержанием Pt.

4.5.3 Стабильность одноатомных катализаторов Pt/BNO

Образец с содержанием Pt 0,0085 масс. % испытан в четырёх последовательных каталитических циклах в условиях, приближённых к составу выхлопных газов дизельных двигателей (0,15 об.% CO, 14,0 об.% O₂, N₂ как инертный газ-носитель). В первом цикле конверсия CO при 380 °C составила ~54 %. В каждом последующем цикле активность возрастала, достигая 64 % в четвёртом цикле (Рисунок 4.5.6).

Возрастание активности от цикла к циклу обусловлено постепенным накоплением активных центров Pt–O на поверхности образца. Отсутствие деактивации при многократном использовании представляет важный практический результат, поскольку именно склонность к агломерации изолированных атомов в кластеры и наночастицы является основным ограничением одноатомных катализаторов.

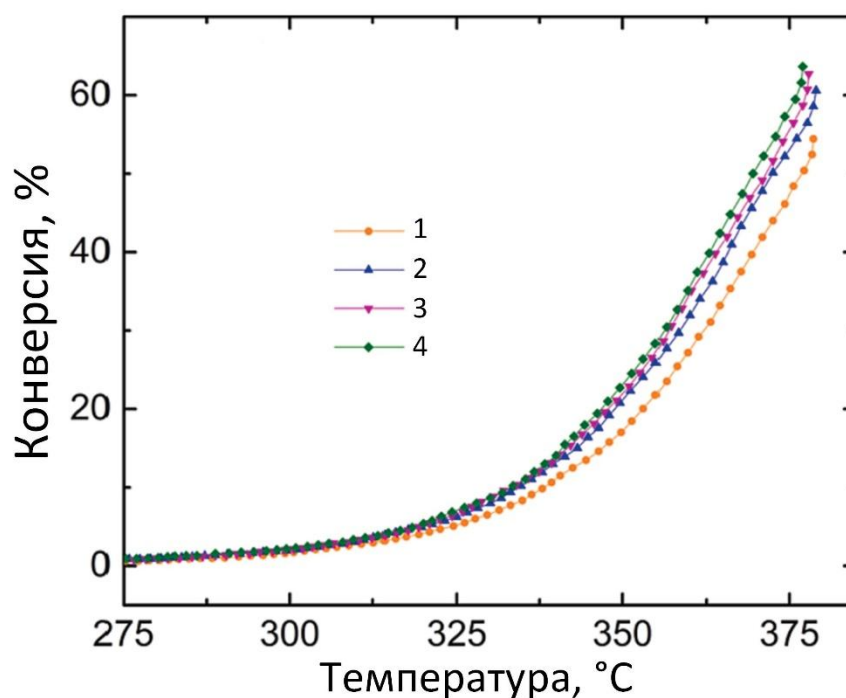


Рисунок 4.5.6 Зависимость конверсии CO от температуры в четырех последовательных циклах испытаний образца Pt/BNO с низким содержанием Pt. Номера испытаний приведены на рисунке.

Заключение по главе

Разработан метод формирования дефектов МЧ BN путём высокотемпературного отжига на воздухе с одновременным формированием НЧ MgO. Показано, что трёхкомпонентная система Ag/MgO/BN существенно превосходит по активности систему Ag/BN, демонстрируя низкую температуру полной конверсии CO ($T_{100}(\text{CO}) = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало реакции $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Повышение свойств связано с образованием новых границ раздела Ag/MgO, выступающих активными центрами.

Установлено, что более высокие свойства системы Pt/BN в окислении CO по сравнению с Au/BN связаны с природой металла и характером её взаимодействия с носителем. Повышенная активность НЧ Pt связана с высокой чувствительностью электронного состояния Pt к образованию границы раздела с h-BN, влияющей на адсорбцию кислорода.

Получены новые биметаллические катализаторы FePt/BN. Установлено определяющее влияние среды активации: активация в инертной среде (He, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) обеспечивает $T_{100}(\text{CO}) = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$ с началом реакции при температуре менее $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позиционирует материал как низкотемпературный катализатор окисления CO на основе h-BN. Активация в H_2 снижает активность до $T_{100} = 253\text{ }^{\circ}\text{C}$. По данным РФЭС водород

адсорбируется на Pt-центрах, блокируя их при низких температурах и порождая конкурирующую реакцию при высоких.

Показано, что нанокристаллический оксинитрид бора BNO перспективен как носитель для одноатомных катализаторов Pt при сверхмалом содержании металла (до 0,0085 масс.%). Снижение содержания Pt с 0,4 до 0,0085 масс.% при переходе от наночастиц к одиночным атомам повышает удельную производительность примерно в 55 раз – до 176,6 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 300 °C и 1270,6 при 400 °C.

Показано, что окисление поверхности h-BN меняет адсорбционные свойства биметаллических частиц NiCu. Это влияет на адсорбцию промежуточного CO на катализаторе в паровом риформинге метанола. В результате этого производительность по CO_2 отстает от производительности по H_2 . Активность катализатора в реакции окисления CO указывает на участие одних и тех же активных центров в обоих процессах.

Рассмотренный в главах 3 и 4 ряд активных фаз: от однокомпонентных (Ag, Au, Pt) до биметаллических (FePt, NiCu) и одноатомных (Pt) систем показывает, что h-BN служит универсальным носителем для активных фаз различной природы в окислительных реакциях (окисление CO, паровой риформинг метанола), а управление химическим состоянием поверхности, введение второго оксидного компонента и выбор среды активации выступают средствами контроля его свойств.

Общей чертой рассмотренных систем являлось их применение в окислительных каталитических процессах. Актуальной является задача по изучению структуры и свойств катализаторов на основе h-BN в восстановительных процессах, таких как гидрирование CO_2 .

Глава 5. Наночастицы FePt на h-BN: синтез, структура носителя и гидрирование CO₂

Постановка задачи

В предыдущих главах на примере окислительных реакций, прежде всего окисления CO, установлено, что гексагональный нитрид бора выступает носителем, во многом определяющим каталитические свойства активных фаз различной природы, а его свойства регулируются химическим состоянием поверхности и морфологией.

Настоящая глава посвящена гетероструктурным материалам с активными фазами на основе биметаллических (FePt) и оксидных (Fe₃O₄, Fe₃O₄(Pt)) частиц на микро- и наночастицах h-BN и их поведению в гидрировании CO₂. Основное внимание уделено тому, как параметры полиольного синтеза, дефектная структура носителя и его взаимодействие с активной фазой определяют дисперсность, фазовый состав, каталитическую активность и селективность по продуктам реакции.

Для достижения поставленной цели в главе был последовательно решен ряд задач. Устанавливается количественная связь между загрузочным и итоговым молярным соотношением Fe:Pt при полиольном синтезе НЧ FePt на h-BN. Исследуется окислительное травление микро- и наночастиц BN и его влияние на закрепление и агломерацию НЧ FePt. Оценивается каталитическая активность и стабильность FePt/BN в гидрировании CO₂ на носителях различной дефектности. Изучается отжиг FePt/BN в водороде с установлением условий формирования упорядоченной фазы L1₀ и механизма переноса водорода между активной фазой и носителем. В завершение прослеживаются особенности структурообразования на примере систем Fe₃O₄, Fe₃O₄(Pt) и FePt на наночастицах h-BN [220–224].

5.1 Полиольный синтез наночастиц FePt и контроль соотношения Fe:Pt

Важным параметром, определяющим свойства биметаллической активной фазы, является молярное соотношение Fe:Pt в наночастицах. При полиольном синтезе оно не всегда соответствует загрузочному соотношению прекурсоров вследствие существенно различающихся констант скорости восстановления солей железа и платины при одной и той же температуре. По этой причине важной задачей является установление количественной зависимости между исходным молярным соотношением прекурсоров Fe:Pt в среде синтеза и результирующим соотношением Fe:Pt в биметаллических НЧ на поверхности наночастиц BN. Кроме этого рассматривается вопрос о вкладах носителя и частиц активной фазы в удельную поверхность и пористость материала. В качестве носителя использовали НЧ BN, полученные плазмохимическим методом.

Биметаллические наночастицы FePt синтезировали полиольным методом, используя этиленгликоль в качестве среды синтеза. Наночастицы h-BN диспергировали в этиленгликоле ультразвуковой обработкой с последующим нагревом до 170 °С в потоке аргона. Эта температура достаточна для полного восстановления прекурсора платины $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, однако восстановление $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ протекает частично. Именно это неравенство скоростей восстановления и определяет нелинейную зависимость итогового соотношения Fe:Pt в наночастицах от исходного соотношения прекурсоров.

Систематическое варьирование навески $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне 6–540 мг при фиксированном количестве прекурсора платины позволило установить вид этой зависимости. Для изучения химического состава использовали метод ЭДС. В области малых исходных соотношений Fe:Pt (до 0,5) зависимость результирующего соотношения от исходного близка к линейной: соотношение Fe:Pt = 1:3 в наночастицах достигается при исходном молярном соотношении прекурсоров ~0,3. При увеличении количества прекурсора железа зависимость становится нелинейной: соотношение 1:1 в наночастицах достигается при исходном соотношении прекурсоров 9:1, а соотношение 3:1 – при 19:1. Во всех синтезированных образцах суммарное содержание металлической фазы на поверхности наночастиц BN не превышало 0,5 ат.% (Рисунок 5.1.1).

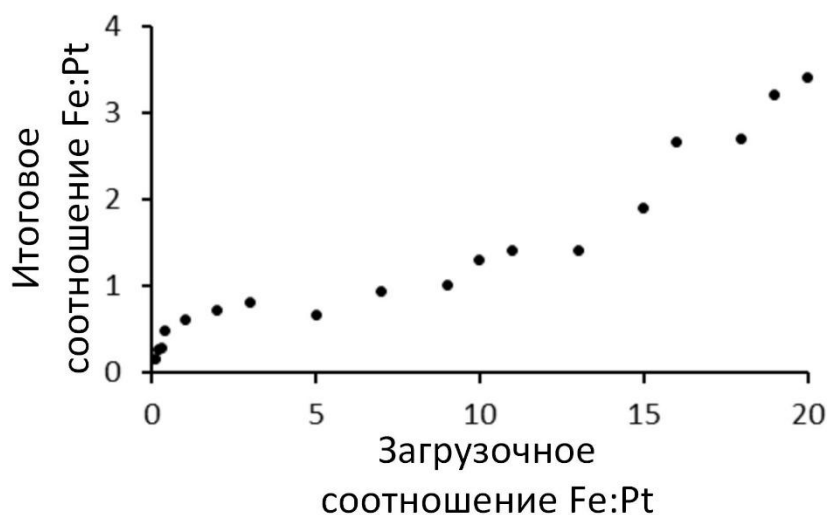


Рисунок 5.1.1 Зависимость итогового молярного соотношения Fe:Pt в зависимости от загрузочного соотношения.

Независимо от достигнутого соотношения Fe:Pt (1:3, 1:1 или 3:1) биметаллические наночастицы FePt равномерно распределены по поверхности наночастиц BN (Рисунок 5.1.2).

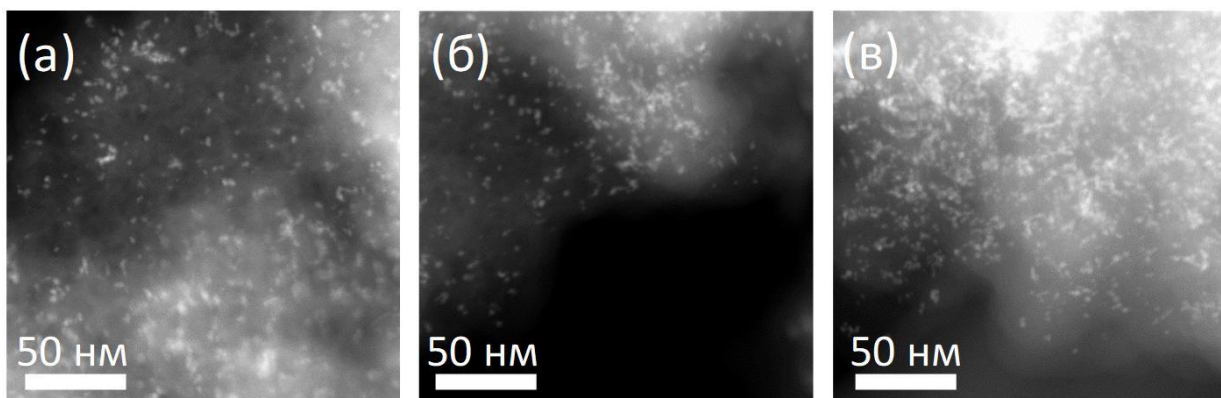


Рисунок 5.1.2 СПЭМ изображения гетерогенных НЧ FePt/BN с итоговым молярным соотношением Fe:Pt, равным 1:3 (а), 1:1 (б), 3:1 (в).

Химический состав и молярное соотношение компонентов не оказывают заметного влияния ни на морфологию наночастиц, ни на их распределение по размерам, только в образце с соотношением Fe:Pt = 3:1 наблюдается незначительный сдвиг среднего размера частиц в сторону больших значений (Рисунок 5.1.3). Все наблюдаемые наночастицы демонстрируют схожий фазовый контраст, что свидетельствует об отсутствии однокомпонентных наночастиц железа или платины. Это позволяет заключить, что восстановление приводит к образованию биметаллической фазы.

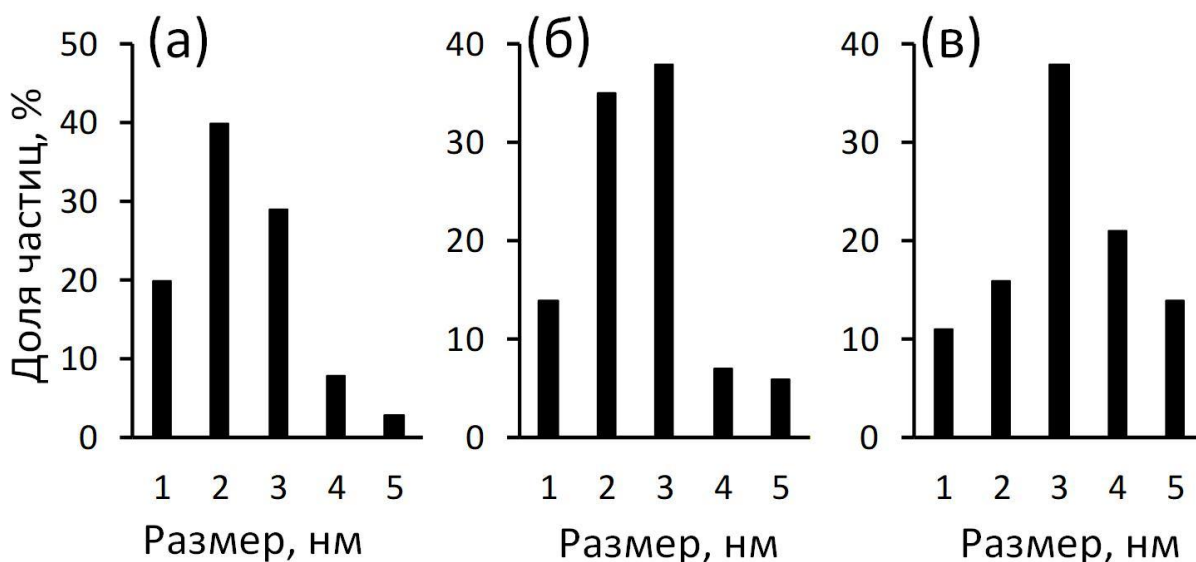


Рисунок 5.1.3 Распределение по размерам НЧ FePt на поверхности h-BN: соотношение FePt 3:1 (а), 1:1 (б), 3:1 (в).

Независимость морфологии и распределения по размерам от соотношения Fe:Pt указывает на то, что данные параметры во многом определяются структурой носителя. Нанесение биметаллических наночастиц FePt несколько увеличивает удельную площадь поверхности гетероструктурного материала по сравнению с исходными наночастицами h-BN (203 м²/г): для образцов с соотношением Fe:Pt = 3:1, 1:1 и 1:3 она составляет 233, 224 и 229 м²/г соответственно (Рисунок 5.1.4).

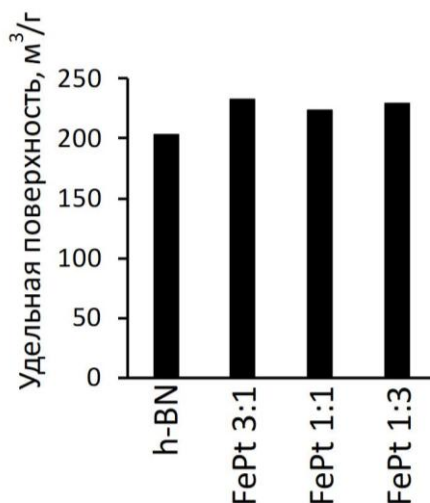


Рисунок 5.1.4 Значения удельной поверхности НЧ BN, а также гетерогенных структур FePt/BN с различным соотношением Fe:Pt.

По всей видимости, ультразвуковая обработка в ходе синтеза эффективно разбивает агломераты h-BN, а осаждённые наночастицы FePt стабилизируют нанолиты от повторной агломерации. Распределение пор по радиусам остаётся практически одинаковым для всех образцов с максимумом при ~15 нм, что указывает на определяющую роль подложки h-BN в характере пористой структуры катализатора (Рисунок 5.1.5). Сохранение распределения пор и близость удельной поверхности гетероструктурных материалов к исходному порошку h-BN независимо от состава FePt служат свидетельством того, что структурные характеристики катализатора существенно зависят от носителя. Активная фаза, составляя менее 0,5 ат.% материала имеет ограниченный вклад в пористость и удельную поверхность.

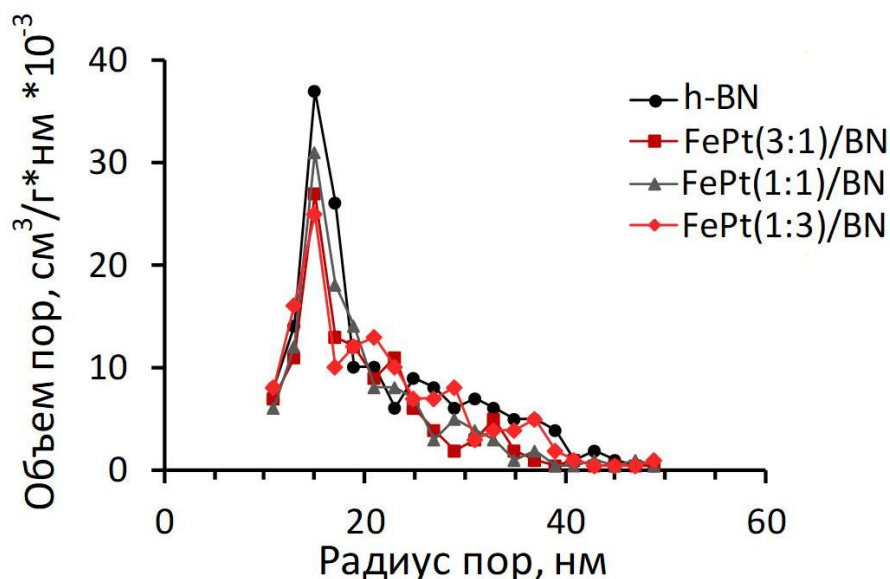


Рисунок 5.1.5 Значения объема пор НЧ BN, а также гетерогенных структур FePt/BN с различным соотношением Fe:Pt.

При этом по сравнению с исходным порошком h-BN объём пор несколько снижается после осаждения биметаллических наночастиц: можно предположить, что наночастицы FePt частично заполняют поры, образованные наночитами h-BN.

Таким образом, методика полиольного синтеза обеспечивает формирование НЧ FePt на поверхности НЧ BN заданного состава в диапазоне соотношений Fe:Pt от 1:3 до 3:1 при сохранении размера, морфологии и равномерности распределения. Таким образом НЧ BN препятствуют агломерации НЧ FePt, а также в большой степени определяют пористость материала. При этом возникает вопрос, какие участки поверхности h-BN вносят наибольший вклад в качестве центров зарождения и закрепления металлических НЧ и в какой мере эти центры сохраняют свою функцию при температурах каталитических испытаний.

5.2 Роль дефектной структуры h-BN на формирование и стабильность наночастиц FePt

Химическое состояние поверхности и дефектность структуры h-BN играют важную роль в каталитических свойствах гетероструктурных материалов на его основе. Вместе с тем механизм дефектообразования при окислении и кинетика этого процесса для НЧ и МЧ BN могут существенно различаться, что повлияет на их стабилизирующую способность в отношении каталитически активных металлических НЧ в ходе каталитических испытаний.

Это обосновывает потребность в систематическом исследовании окислительного поведения обоих морфологических типов носителя.

Особый интерес представляет сравнение коммерчески доступных МЧ BN и НЧ BN, полученных из МЧ путём высокоэнергетического шарового размола. Исходные МЧ BN обладают высокой кристалличностью, низкой концентрацией дефектов и сравнительно невысокой удельной поверхностью $\sim 38 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как НЧ BN после размола имеют существенно большую удельную поверхность $\sim 305 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокую плотность дефектов. Можно ожидать, что одинаковые условия окислительного отжига окажут разное воздействие на частицы h-BN с указанными различиями в структуре и морфологии. Схема термообработки включала отжиг на воздухе при 900°C в диапазоне времён от 10 мин до 5 ч. Это позволит установить характер изменения химического состояния и формирования дефектов h-BN с различной морфологией, что в свою очередь влияет на поведение и свойства активной фазы на поверхности носителя.

5.2.1 Морфология микро- и наночастиц h-BN после окислительного отжига

Исходные МЧ BN представляют собой крупные пластинчатые частицы диаметром несколько мкм и толщиной 200–300 нм с незначительным количеством структурных дефектов. После отжига на воздухе при 900°C на их поверхности появляются субмикронные дефекты в виде канавок и пор, распространяющихся от периферии частицы к её центру. Размер дефектов закономерно нарастает с увеличением времени отжига. Похожее изменение структуры h-BN при отжиге наблюдалось ранее [225]. При кратковременном отжиге (1 ч) дефекты единичны, преимущественно вытянуты и имеют характерный размер 20–40 нм. После 3 ч отжига помимо краевых дефектов появляются дефекты гексагональной формы в базальной плоскости h-BN. После 5 ч отжига дефекты становятся более выраженными, а их распределение смещается в сторону больших размеров. По результатам количественного анализа изображений СЭМ и СПЭМ установлено, что плотность поверхностных дефектов при 1 ч отжига значительно ниже, чем при 3 и 5 ч (Рисунок 5.2.1).

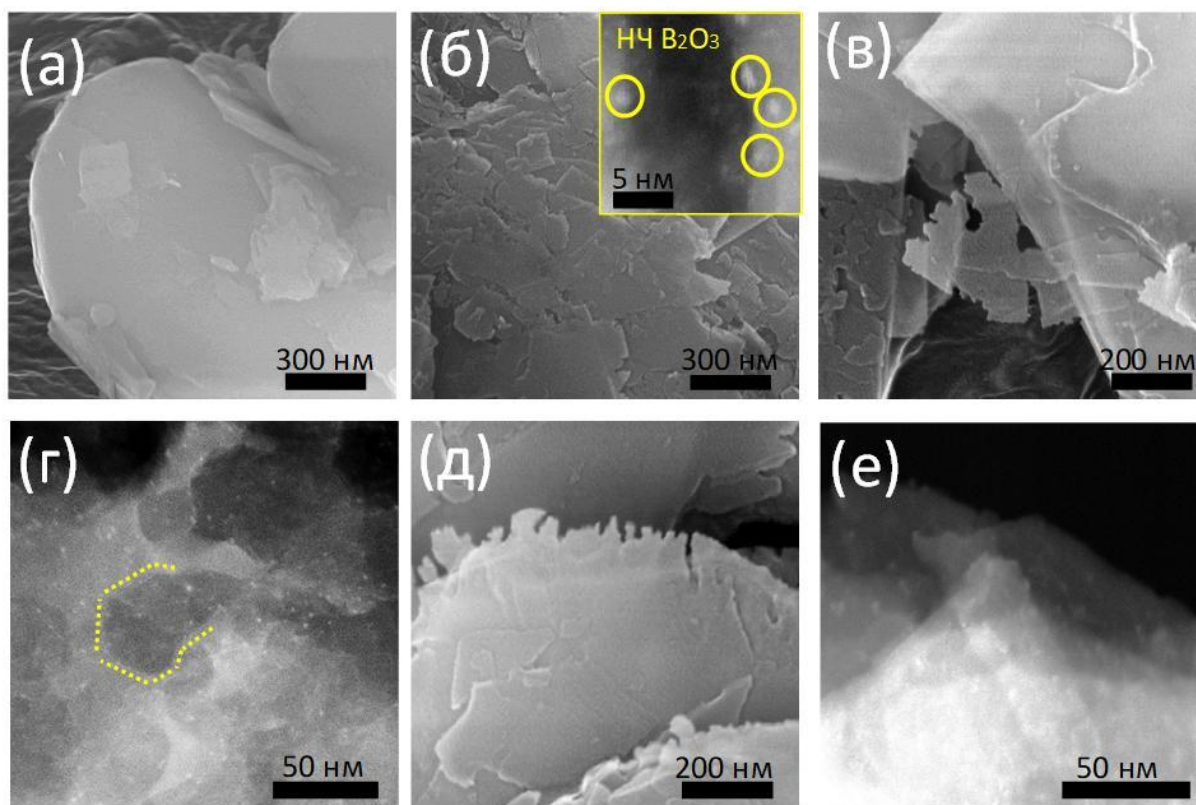


Рисунок 5.2.1 СЭМ (а-в,д) и СПЭМ (г,е) изображения исходных МЧ BN (а), также МЧ BN после отжига 1 ч (б), 3 ч (в,г), 5 ч (д,е).

Морфология НЧ BN после шарового размола существенно отличается от морфологии исходных МЧ: наночастицы представляют собой тонкие (до 10 нм) изогнутые наноленты с высокой плотностью структурных дефектов. В ходе отжига на воздухе при 900 °С кратковременная выдержка (10 и 30 мин) не приводит к заметным изменениям морфологии, однако сопровождается нарастанием числа мелких наночастиц B_2O_3 на поверхности. После отжига в течение 60 мин происходят наиболее существенные изменения структуры: НЧ BN перестают быть основным компонентом образца, а вокруг них формируется пористый каркас из оксида бора (Рисунок 5.2.2).

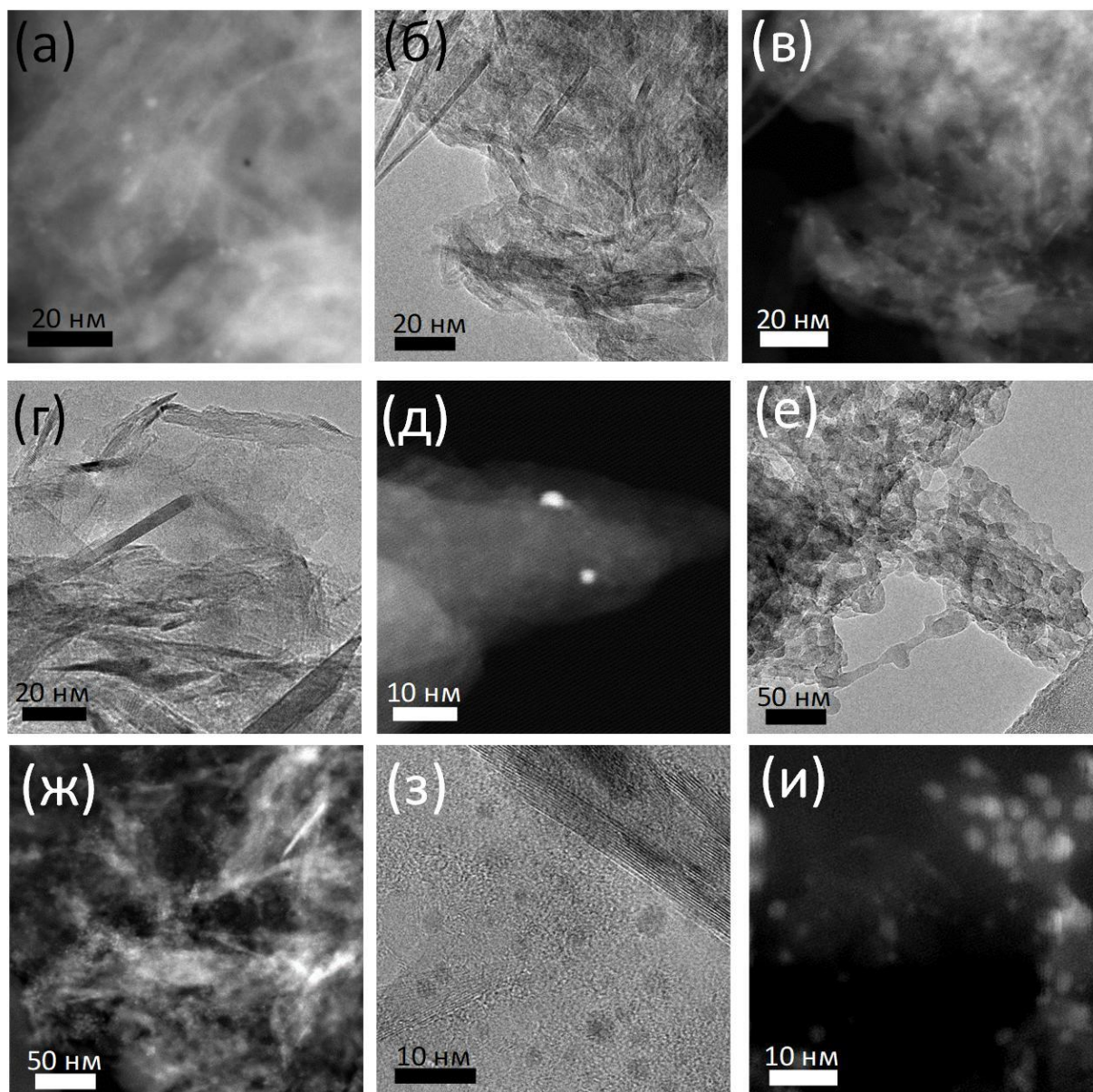


Рисунок 5.2.2 СПЭМ (а,в,д,ж,и) и ПЭМ (б,г,е,з) изображения образцов НЧ BN, полученных в результате шарового размола (а), а также после отжига в течение 10 мин (б,в), 30 мин (г,д), 60 мин (е-и).

Столь существенное различие в изменении структуры при окислении МЧ и НЧ BN обусловлено соотношением их поверхности и объёма. Для МЧ BN глубина окисления мала по сравнению с толщиной частицы, поэтому даже после 5 ч отжига h-BN остаётся доминирующей фазой в объёме. Для НЧ BN после помола глубина окисления сопоставима с толщиной нанолита, что и приводит к практически полному превращению h-BN в B_2O_3 уже после 60 мин.

Анализ структуры МЧ и НЧ BN проводили для образцов сразу после шарового размола и отжига, без дополнительной обработки и, в частности, без отмывочной стадии в

дистиллированной воде, что позволило точнее оценить содержание оксида на поверхности. Методами СЭМ и ПЭМ установлено, что одновременно с дефектами по мере роста времени отжига на поверхности возрастает и количество наночастиц B_2O_3 размером 1–2 нм (Рисунок 5.2.3).

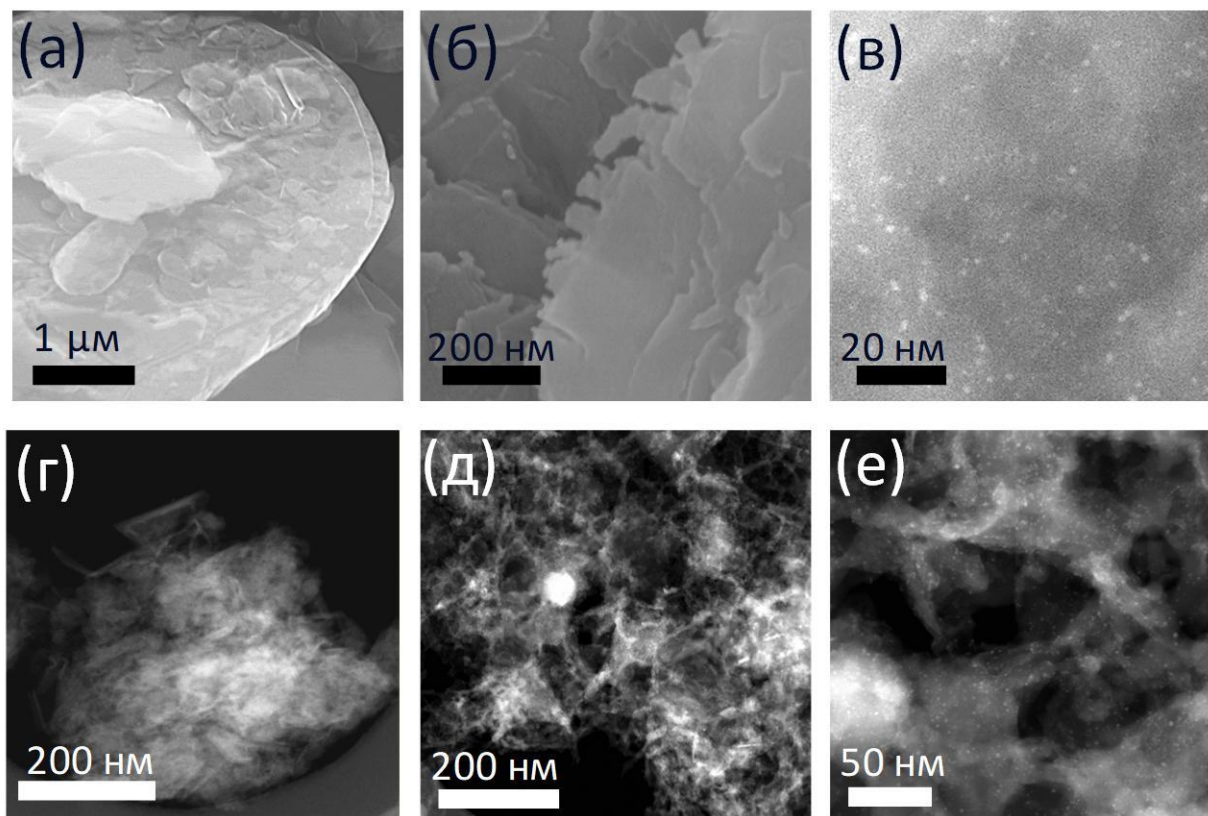


Рисунок 5.2.3 СЭМ (а,б) и СПЭМ (в-е) изображения МЧ BN (а-в) и НЧ BN (г-е) до отжига (а,г) и после отжига в течение 5 ч (б,д) и 60 мин (в,е).

5.2.2 Фазовый состав и колебательные спектры BN после отжига

Результаты РФА дополняют данные электронной микроскопии. В образцах МЧ BN после отжига любой продолжительности основным остаётся рефлекс (002) h-BN, тогда как интенсивность наиболее характерного рефлекса B_2O_3 при $27,8^\circ 2\theta$ нарастает монотонно, оставаясь при этом значительно меньше пика h-BN даже после 5 ч. МЧ BN в высокой степени подвержены высокоэнергетическому шаровому размолу и кристалличность итогового материала существенно ниже по сравнению с исходным. Схожую тенденцию изменения кристалличности наблюдали ранее [226]. В образцах НЧ BN уже после 10 мин отжига интенсивности рефлексов B_2O_3 и h-BN сопоставимы. После 30 мин рефлекс (002) h-BN едва различим, а после 60 мин от него остаётся только слабое плечо со стороны меньших углов у основания пика B_2O_3 (Рисунок 5.2.4).

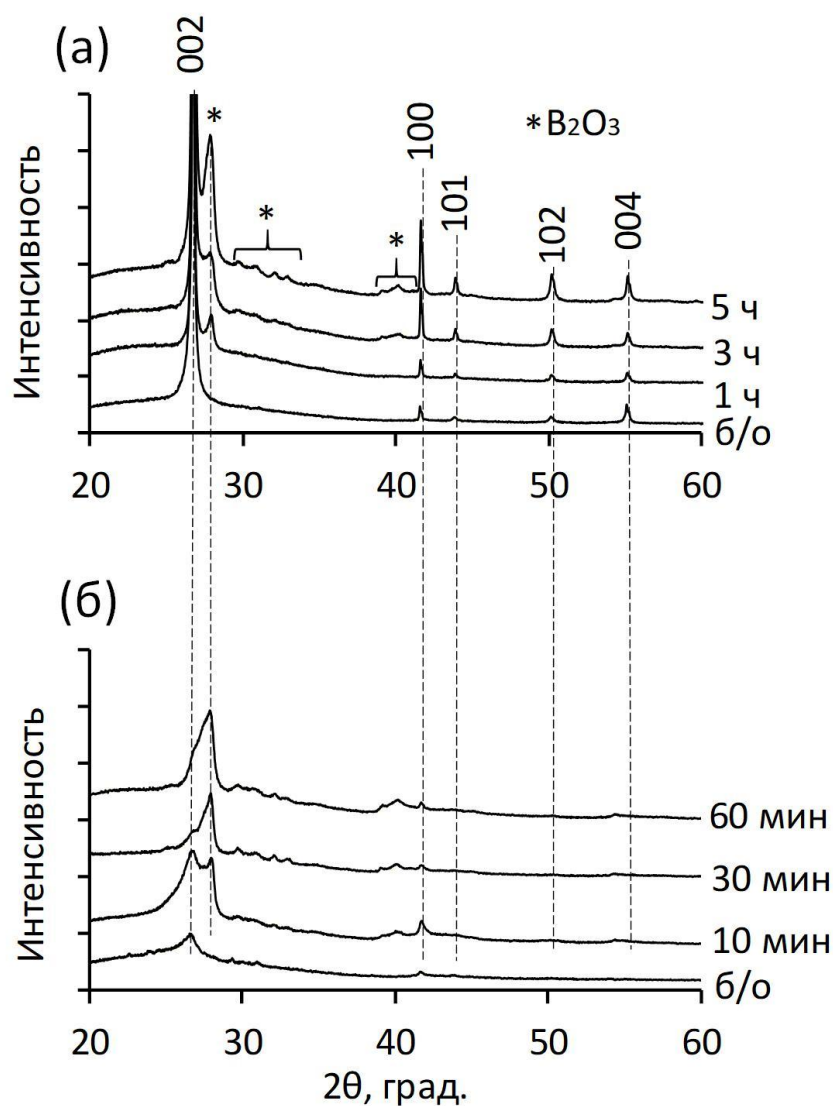


Рисунок 5.2.4 Рентгенограммы для образцов МЧ BN (а) и НЧ BN (б) как в исходном состоянии б/о, так и после отжига в течение различного времени.

В спектрах комбинационного рассеяния исходных МЧ BN наблюдается характерный пик E_{2g} при 1369 см^{-1} , интенсивность которого после отжига снижается примерно вдвое вследствие формирования дефектов и поверхностного оксида. Для НЧ BN после размола слабый исходный сигнал E_{2g} практически не изменяется или даже слегка возрастает после кратковременного отжига, что может свидетельствовать о росте кристалличности наночастиц BN в условиях повышенной температуры при контакте с жидкой фазой B_2O_3 (Рисунок 5.2.5).

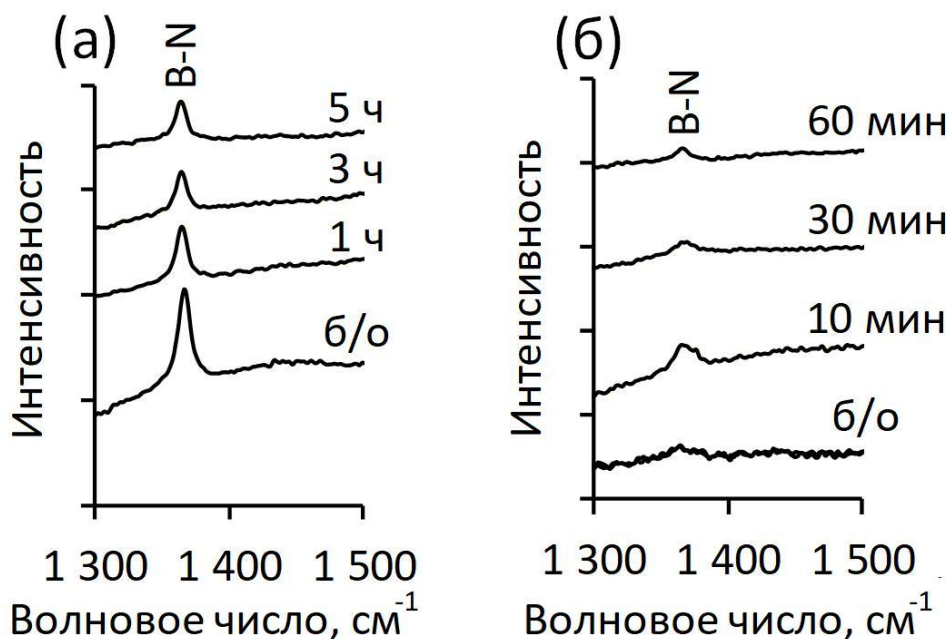


Рисунок 5.2.5 СКР спектры для образцов МЧ BN (а) и НЧ BN (б) как в исходном состоянии б/о, так и после отжига в течение различного времени.

В ИК-спектрах обоих типов образцов после отжига появляется новый набор пиков в диапазоне 510–695 см⁻¹ и при ~1184 см⁻¹, связанных со связями В–О. Интенсивность этих пиков возрастает со временем отжига сильнее для НЧ BN, что отвечает их более глубокому окислению (Рисунок 5.2.6).

Отмывка в дистиллированной воде приводит к значительному снижению интенсивности пиков В–О для МЧ h-BN и к умеренному снижению для НЧ BN, поскольку в последних доля оксида существенно выше (Рисунок 5.2.7).

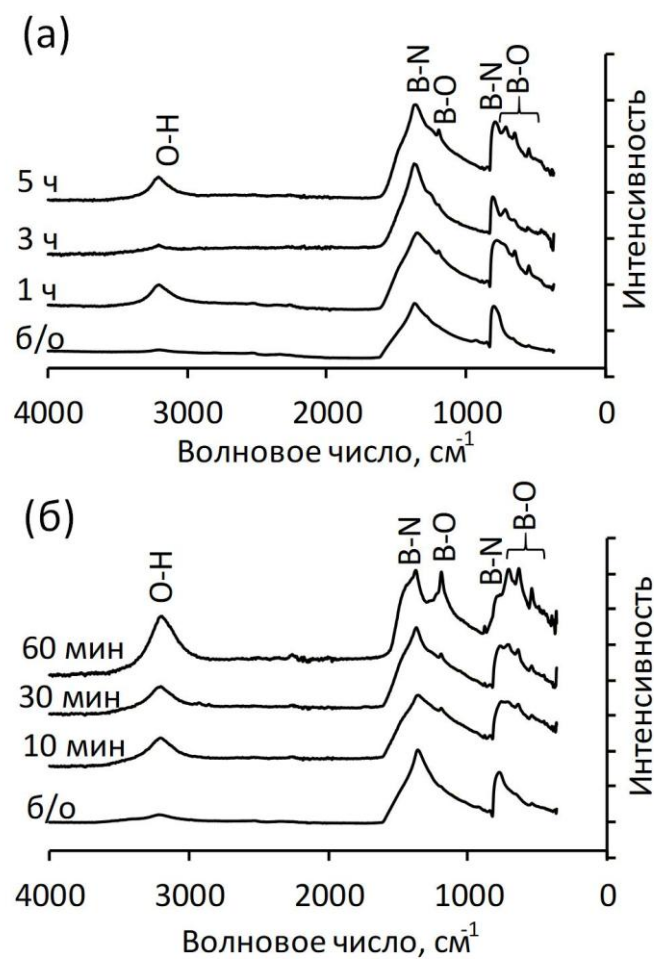


Рисунок 5.2.6 ИК спектры для образцов МЧ BN (а) и НЧ BN (б) как в исходном состоянии б/о, так и после отжига в течение различного времени.

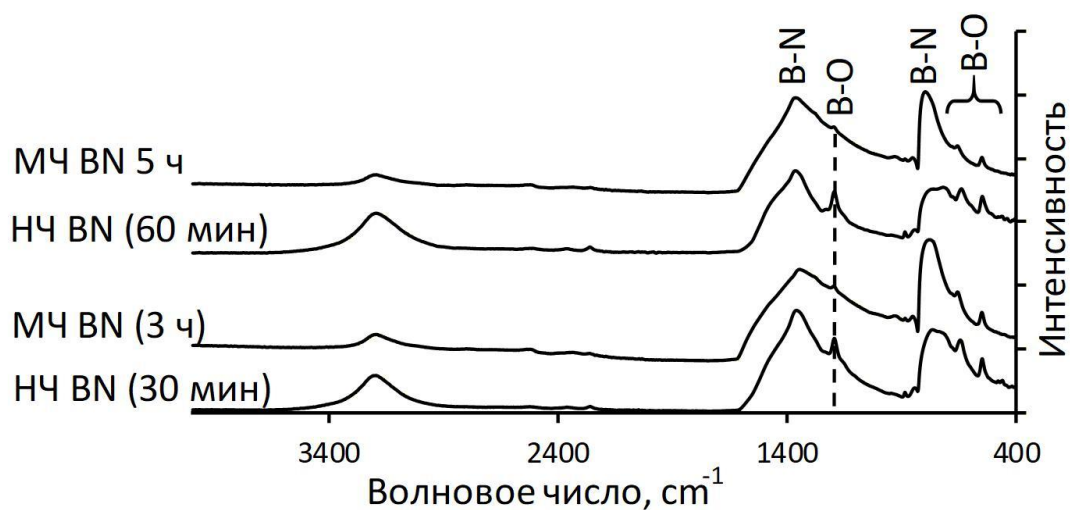


Рисунок 5.2.7 ИК спектры для образцов МЧ BN и НЧ BN после отжига в течение различного времени и последующей стадии отмывки в дистиллированной воде.

5.2.3 Термогравиметрический анализ и изменения элементного состава

По данным термогравиметрического анализа в режиме нагрева до 900 °С для обоих типов образцов наблюдается потеря массы, что свидетельствует о высокой стойкости h-BN к окислению вплоть до этой температуры: окисление h-BN ведёт к образованию B_2O_3 и выделению N_2 , что даёт прирост массы, тогда как наблюдаемое снижение массы объясняется более интенсивной десорбцией воды и поверхностных функциональных групп [227]. Потеря массы МЧ BN при нагреве не превышает 5 %, тогда как для НЧ BN она превышает 15 %, что отражает значительное различие в удельных поверхностях материалов (Рисунок 5.2.8а).

В режиме изотермического отжига при 900 °С поведение двух типов образцов качественно различается (Рисунок 5.2.8б). Для МЧ BN наблюдается линейный прирост массы во времени, что соответствует постепенному окислению поверхности. Для НЧ BN, напротив, наблюдается резкий скачок массы в первые 50 мин, после чего кривая выходит на плато приблизительно через 250 мин. Быстрое окисление обусловлено большей удельной поверхностью и плотностью дефектов, а плато соответствует практически полному превращению h-BN в B_2O_3 . Удельная поверхность обоих материалов снижается с ростом времени отжига: для МЧ BN с 38 до 29 м²/г, для НЧ BN с 305 до 3 м²/г, что отражает спекание фазы B_2O_3 (Рисунок 5.2.9).

Согласно данным ЭДС-анализа, исходные МЧ BN содержат менее 5 ат.% кислорода при практически стехиометрическом соотношении В:N $\approx$ 1:1. После шарового размола содержание кислорода возрастает до 9 ат.% при сохранении соотношения В:N. После окислительного отжига для МЧ BN содержание кислорода достигает 11 ат.% (1 ч) и 21 ат.% (3 ч), стабилизируясь при дальнейшем увеличении времени отжига, что указывает на пассивацию поверхности тонким слоем оксида при сохранении неокислённого объёма. В НЧ BN содержание кислорода возрастает быстро: 14 ат.% (10 мин), 23,5 ат.% (30 мин), 42 ат.% (60 мин). Содержание азота при этом падает с 43 до 15 ат.%, тогда как бор убывает менее значительно (с 48 до 42 ат.%), что подтверждает интенсивное образование B_2O_3 преимущественно за счёт удаления азота (Рисунок 5.2.10).

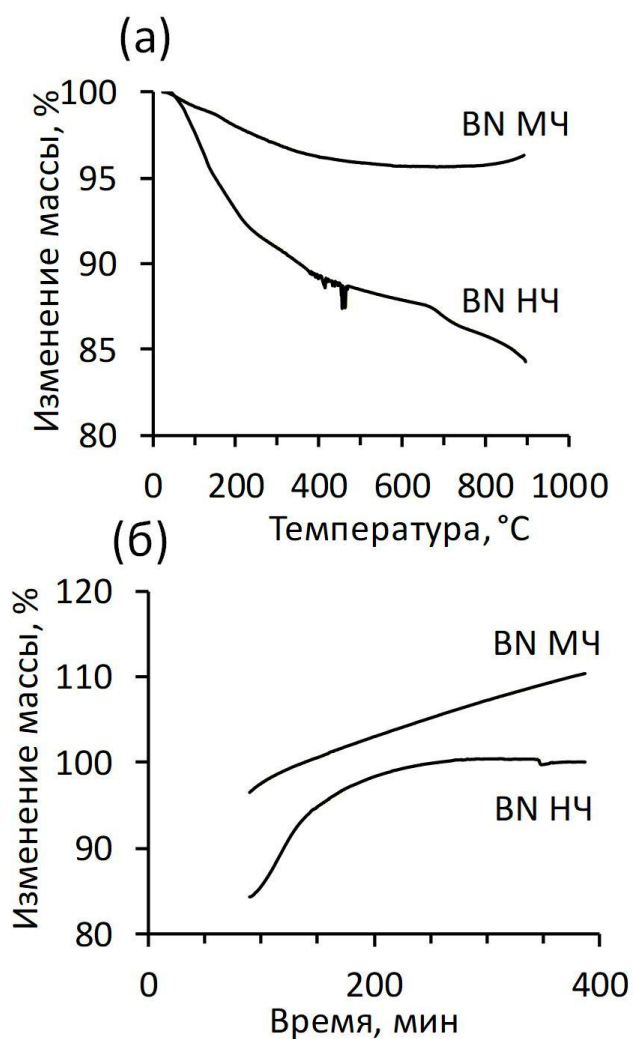


Рисунок 5.2.8 Зависимость изменения массы от температуры (а) и времени выдержки (б) при 900 °С образцов BN МЧ и BN НЧ.

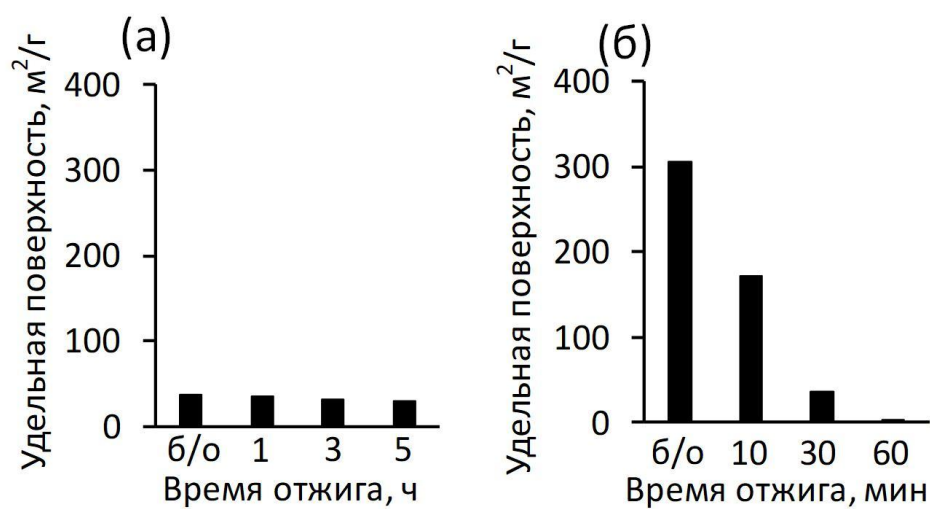


Рисунок 5.2.9 Величина удельной поверхности образцов МЧ BN (а) и НЧ BN (б) в исходном состоянии и после различных режимов отжига.

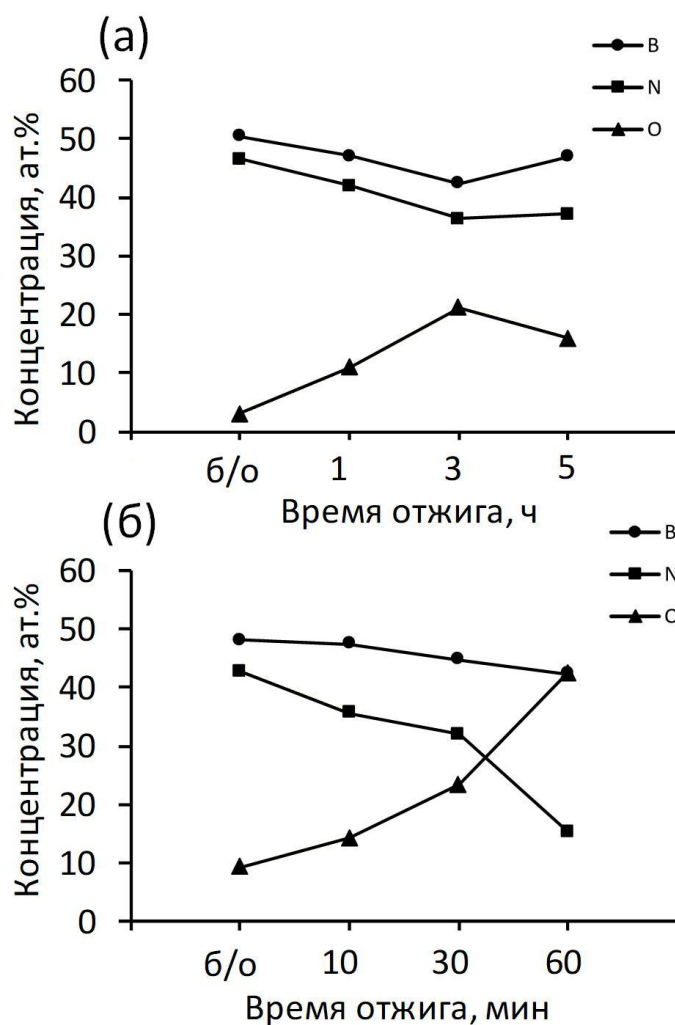


Рисунок 5.2.10 Концентрация бора, азота и кислорода согласно данным ЭДС анализа образцов МЧ BN (а) и НЧ BN (б) в исходном состоянии и после различных режимов отжига.

Для МЧ BN дефекты структуры, возникшие в результате отжига, хорошо различимы на электронных изображениях, полученных методами СЭМ и ПЭМ. Это позволило провести статистический анализ линейных, а также поверхностной концентрации дефектов (Рисунок 5.2.11 и 5.2.12). Для протяженных дефектов была определена их длина вдоль главной оси, для равноосных дефектов – их диаметр.

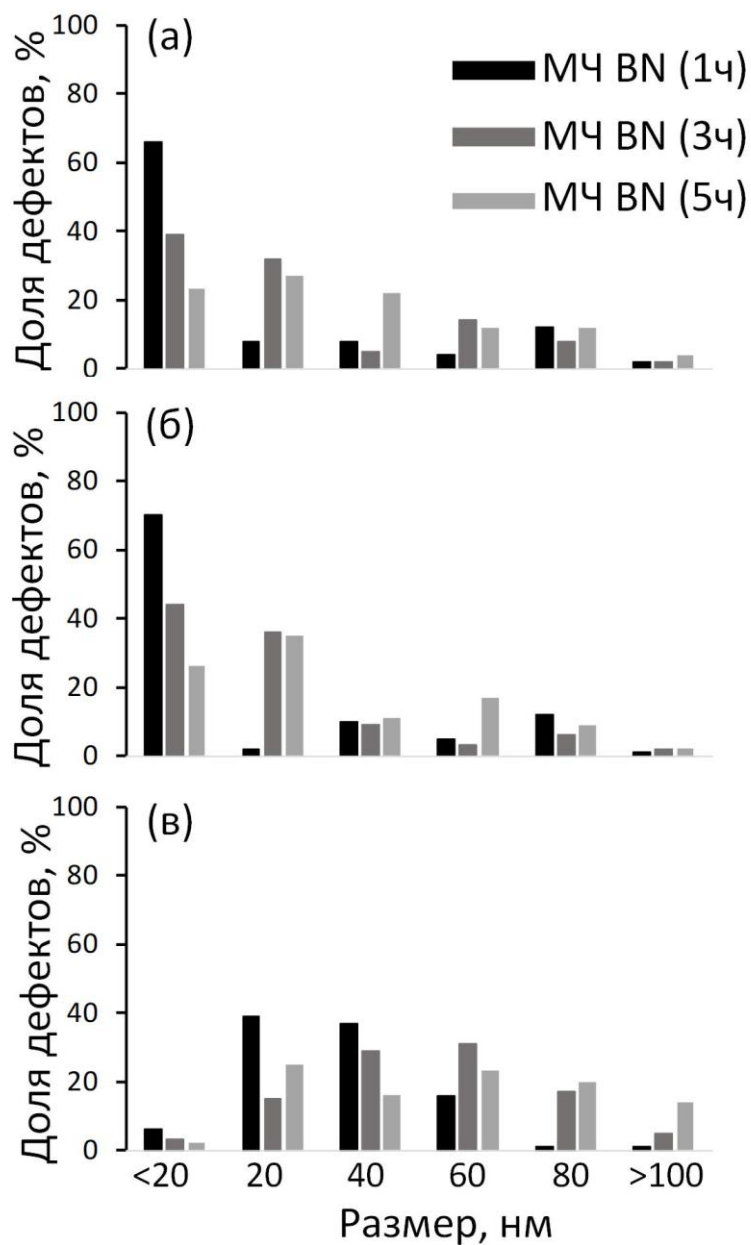


Рисунок 5.2.11 Распределение различных дефектов в МЧ BN после различных режимов отжига по размерам: диаметр пор в базальной плоскости (а), диаметр равноосных пор у края частицы (б), длина протяженных дефектов (в).

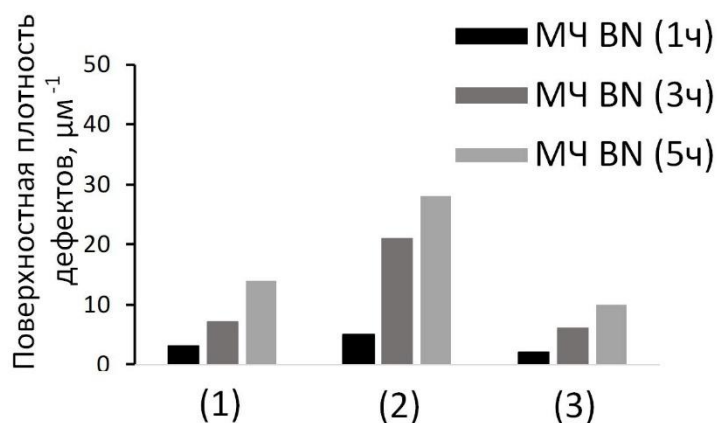


Рисунок 5.2.12 Поверхностная плотность различных дефектов: пор в базальной плоскости (1), равноосных пор у края частицы (2), протяженных дефектов (3) в МЧ BN после различных режимов отжига.

При продолжительности отжига 1 ч поверхностная плотность дефектов значительно ниже по сравнению с образцами, подвергнутыми отжигу в течение 3 и 5 ч. Это обусловлено нерегулярным возникновением дефектов и их преимущественной локализацией в микрочастицах h-BN меньшей толщины, более подверженных окислению. Протяжённые дефекты, распространяющиеся от края к центру частицы, при малом времени отжига имеют длину 20–40 нм. Преобладающая часть равноосных пор характеризуется диаметром не более 20 нм. С увеличением длительности отжига распределение дефектов по размерам смещается в сторону больших значений вследствие увеличения диаметра пор. Данный сдвиг выражен сильнее для образца, отожжённого в течение 5 ч. Для образцов после 5-часового отжига также заметно возрастают доля и длина протяженных дефектов. Это свидетельствует о том, что при достижении достаточно высокой концентрации краевых дефектов создаются благоприятные условия для их распространения к центру микрочастиц.

5.2.4 Химическое состояние поверхности по данным РФЭС

Для более детального изучения химического состояния поверхности и её элементного состава был проведён анализ методом РФЭС. Поверхность исходных частиц h-BN обеднена азотом по сравнению с химическим составом объёма: соотношение В:N на поверхности составляет 1,5 для МЧ и 1,4 для НЧ, что обусловлено гидролизом h-BN при контакте с воздухом. Спектры В 1s обоих типов образцов в исходном состоянии разложены на три компоненты: В–N (~190,6 эВ), В–N–О (~191,5 эВ) и В–О (~192,6 эВ). Спектры N 1s на компоненты В–N (~398,2 эВ) и В–N–О. Единственное отличие исходных образцов

состоит в большей доле В–О в НЧ, возникшей в результате окисления поверхности в ходе размола (Рисунок 5.2.13).

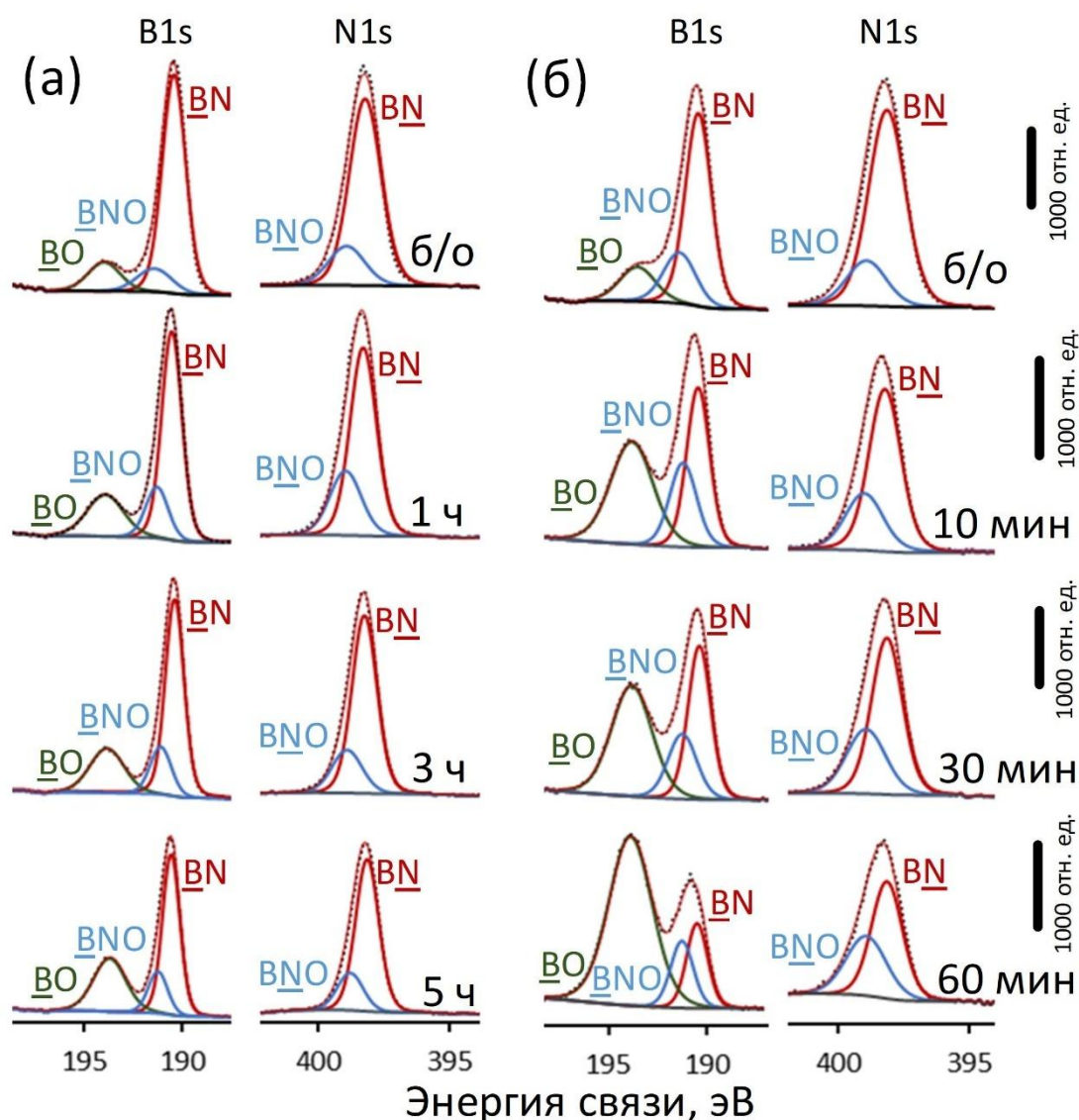


Рисунок 5.2.13 РФЭС спектры высокого разрешения МЧ BN (а), и НЧ BN (б) в исходном состоянии, а также после отжига по различным режимам.

После окислительного отжига характер изменений элементного состава поверхности существенно различается. В МЧ BN после 5 ч отжига доля компоненты В–N в спектре В 1s снижается с 70,8 до 52,1 %, тогда как доля В–О возрастает с 15,1 до 32,6 % при практически неизменном вкладе В–N–О. Это указывает на то, что образование оксида бора на поверхности МЧ BN происходит за счёт разрыва связей В–N с непосредственным образованием В–О, тогда как промежуточные состояния В–N–О относительно стабильны. В наночастицах h-BN после размола изменения значительно глубже: после отжига в

течение 60 мин доля компоненты В–N падает с 54,5 до 16,6 %, а В–N–О – с 27,4 до 14,2 %. Это означает, что оксид бора формируется в данном случае за счёт разрыва как связей В–N, так и оксинитридных связей В–N–О, причём последние более устойчивы. Характер изменения содержания азота на поверхности и соотношение компонент В–N и В–N–О с увеличением времени отжига указывают на преимущественный разрыв связей В–N (Рисунок 5.2.14). Различие характеров окисления и разрыва связей в двух морфологических типах h-BN (преимущественный разрыв В–N в МЧ по сравнению с В–N, и В–N–О в НЧ) отражает их разное кристаллическое совершенство и исходную дефектную структуру. Это позволяет связать кристаллическую структуру с изменением химического состояния поверхности и последующим поведением НЧ активной фазы.

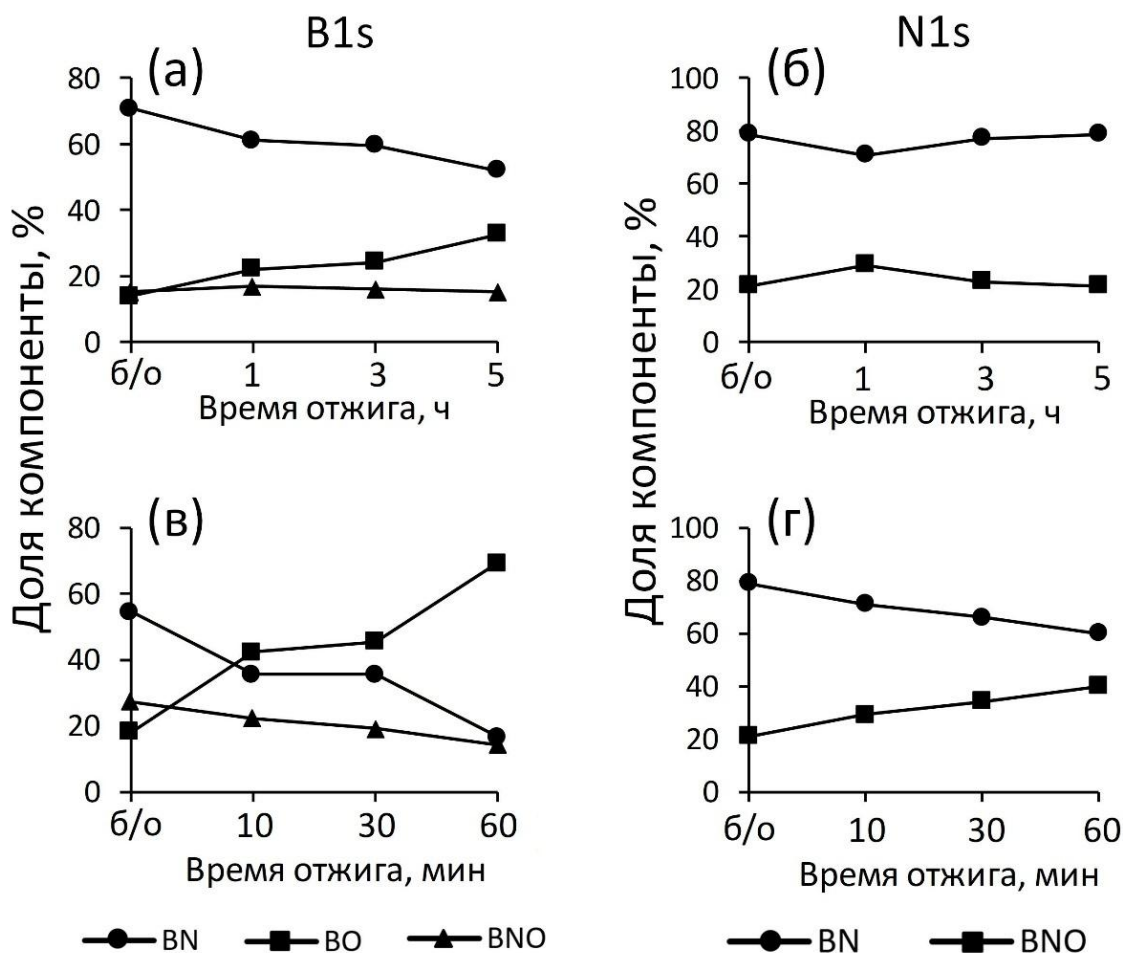


Рисунок 5.2.14 Доля связей BN, BO и BNO в поверхности образцов МЧ BN (а,б) и НЧ BN (в,г) в исходном состоянии и после отжига по различным режимам.

Элементный состав поверхности по данным РФЭС существенно отличается от объёмного состава по данным ЭДС. Так, содержание кислорода на поверхности исходных образцов (~25–27 ат.% по РФЭС) значительно превышает объёмное значение (менее 5

ат.%), что отражает обогащение поверхностного слоя кислородом. После наиболее длительного отжига содержание кислорода на поверхности МЧ BN достигает 38,8 ат.% при $B:N = 1,8$, тогда как для НЧ BN после 60 мин отжига $B:N = 3,7$, а содержание кислорода достигает 55,8 ат.% (Рисунок 5.2.15).

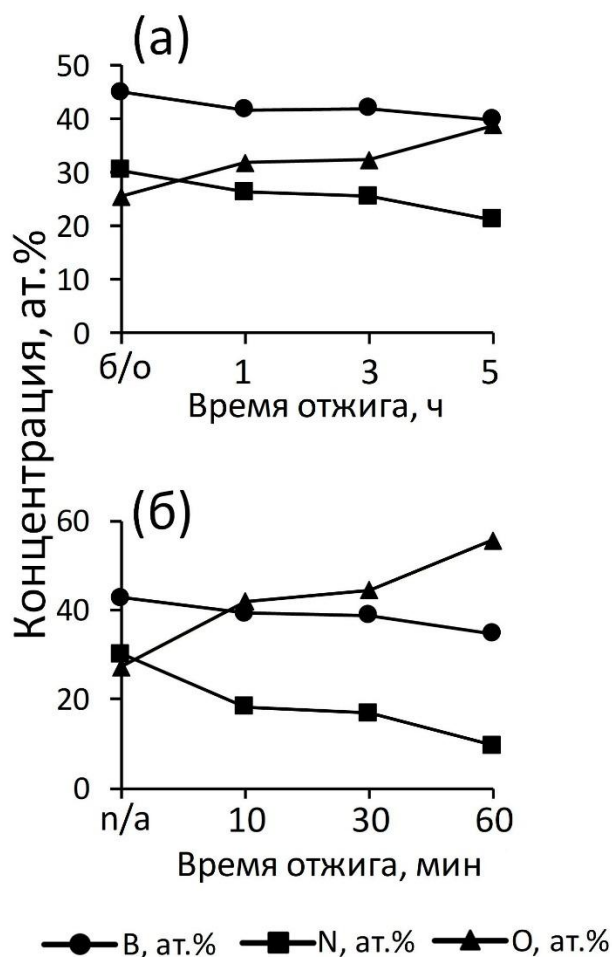


Рисунок 5.2.15 Элементный состав поверхности МЧ BN (а) и НЧ BN (б) в исходном состоянии и после отжига по различным режимам.

5.2.5 Стабильность наночастиц FePt на носителях с различной дефектной структурой

Для установления того, как дефекты h-BN, сформированные в ходе размола и окислительного отжига, влияют на поведение металлических наночастиц, биметаллические наночастицы FePt были нанесены по описанной выше методике полиольного синтеза на все полученные типы подложек. Полученные гетерогенные системы подвергали двухстадийному отжигу в условиях, близких к режиму термокаталитической реакции: сначала в атмосфере H_2 при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч, затем в атмосфере H_2/CO_2 при давлении до 20 бар и температуре до $380\text{ }^{\circ}\text{C}$. Условия первой стадии соответствуют режиму активации катализатора, а вторая стадия воспроизводит режим каталитического

гидрирования CO_2 , что позволяет связать структурные изменения катализатора с условиями, реализуемыми при катализе.

В исходном состоянии на поверхности МЧ BN без предварительной обработки наночастицы FePt распределены равномерно. На НЧ BN наночастицы FePt преимущественно занимают дефектные области, в частности края наноллистов. Предварительный окислительный отжиг носителей изменяет характер осаждения активной фазы: на МЧ BN после отжига 1 и 3 ч наночастицы FePt преимущественно располагаются вдоль краёв сформировавшихся канавок и пор (Рисунок 5.2.16).

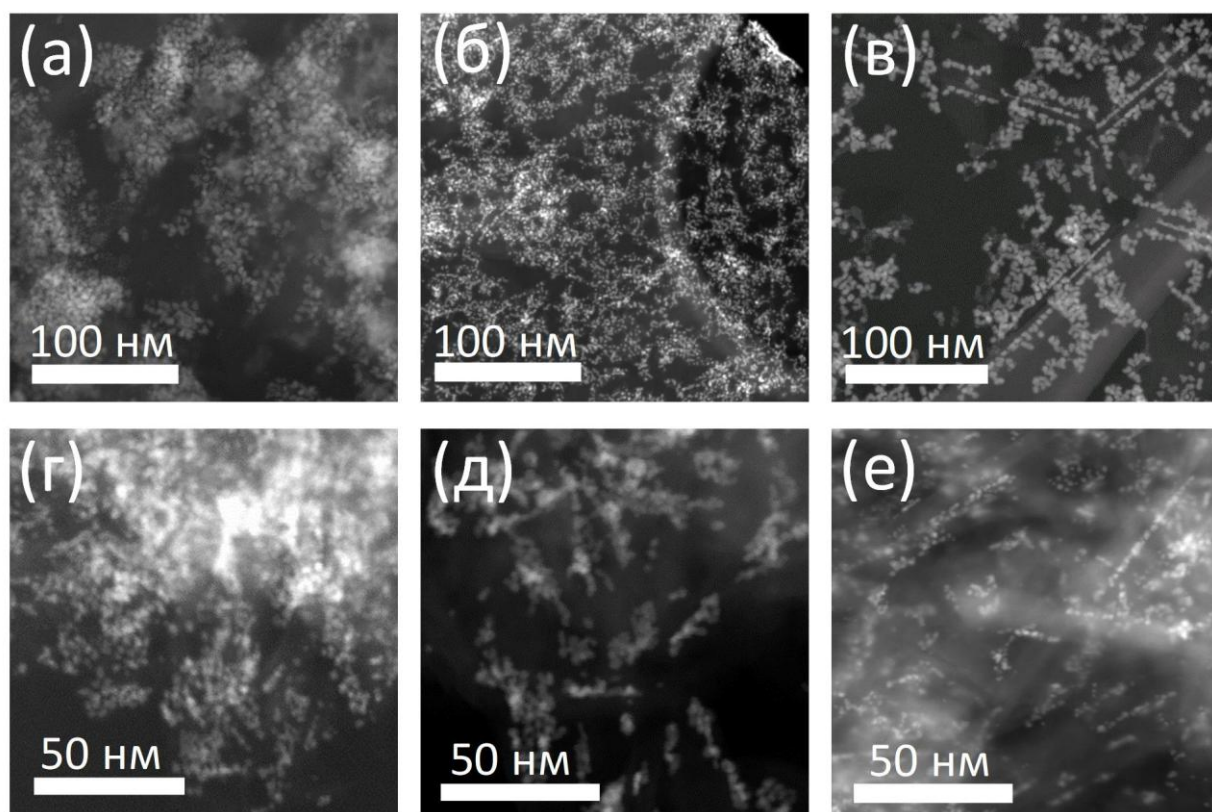


Рисунок 5.2.16 СПЭМ изображения гетерогенных структур FePt/BN на основе исходных МЧ BN (а), МЧ BN после отжига в течение 1 ч (б), 3 ч (в), а также исходных НЧ BN (г), НЧ BN после отжига в течение 10 мин (д), 30 мин (е).

После двухстадийного отжига наночастицы FePt агломерируют на всех типах подложек, однако характер агломерации значительно различается в зависимости от состояния носителя. На не окисленных подложках, то есть на МЧ BN без предварительной обработки и НЧ BN после размола, наблюдается укрупнение наночастиц при сохранении их сферической морфологии, что характерно для классического механизма коалесценции. На окисленных подложках, то есть на МЧ BN после отжига 1 и 3 ч и НЧ BN после отжига

10 и 30 мин, наночастицы FePt приобретают вытянутую морфологию, и количество удлинённых частиц значительно возрастает (Рисунок 5.2.17).

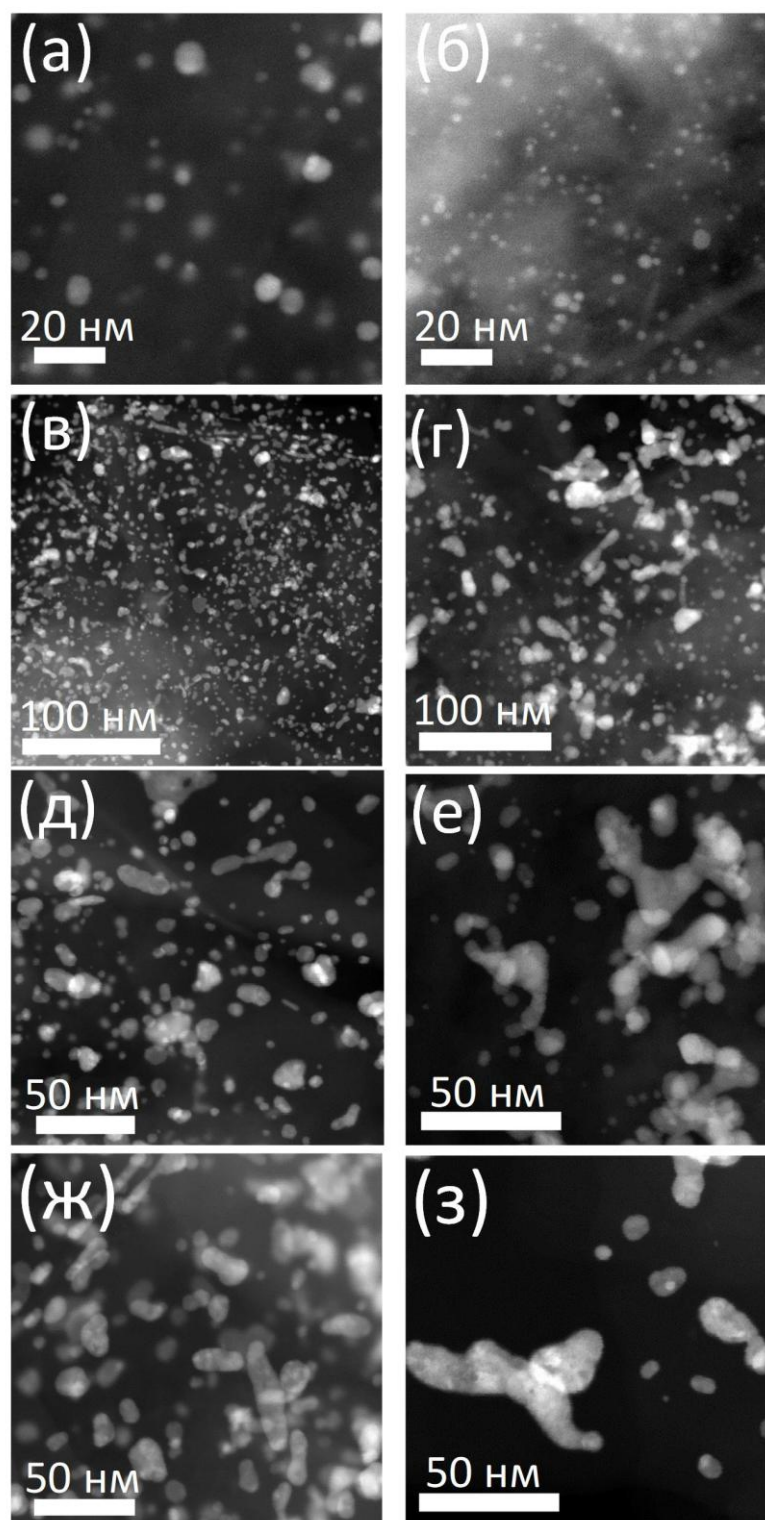


Рисунок 5.2.17 СПЭМ изображения гетерогенных структур FePt/BN после двухстадийного отжига. В качестве носителя для НЧ FePt использованы МЧ BN в исходном состоянии (а) и после отжига в течение 1 ч (в,д) и 3 ч (ж), а также НЧ BN в исходном состоянии (б) и после отжига в течение 10 мин (г,е) и 30 мин (з).

По данным статистического анализа размеров наночастиц FePt установлено, что НЧ BN без окислительного отжига обеспечивают наилучшую стабилизацию: как в исходном состоянии, так и после двухстадийного отжига подавляющее большинство наночастиц FePt сохраняет размер 1–2 нм. МЧ BN без предварительной обработки стабилизируют активную фазу значительно хуже: после двухстадийного отжига распределение по размерам существенно расширяется, а его максимум смещается к 4 нм. Предварительный окислительный отжиг снижает стабилизирующую способность носителей по отношению к наночастицам FePt: в наибольшей мере для НЧ BN после помола, что связано с резким снижением удельной поверхности с 305 до 3 м²/г, и в меньшей мере для МЧ BN (Рисунок 5.2.18). Таким образом наилучшую стабилизацию обеспечивают НЧ BN с максимальной удельной поверхностью и высокой плотностью краевых дефектов при сохранении структуры носителя. Предварительное окисление эффективно для МЧ BN, а для НЧ его параметры должны тонко подбираться, чтобы не оказать негативного влияния на удельную поверхность и стабилизацию НЧ активной фазы.

Изменение морфологии наночастиц FePt на окисленных подложках, от сферической к вытянутой, свидетельствует о действии механизмов, отличных от классической коалесценции. Дефектная структура поверхности h-BN, представленная краями дефектов и боковыми стенками канавок, определяет характер спекания металлических наночастиц. Наночастицы, захваченные в линейные канавки или закрепившиеся по краям пор, не могут свободно мигрировать и при коалесценции с соседними наночастицами образуют структуры, адаптирующие свою форму к геометрии дефекта.

Для объяснения экспериментально наблюдаемого изменения морфологии наночастиц FePt сотрудниками Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля проведено молекулярно-динамическое моделирование с использованием потенциала глубокой нейронной сети, обученного на результатах расчётов из первых принципов. Рассматривались три модельные системы: две наночастицы FePt диаметром ~2,7 нм (815 атомов каждая) на бездефектном нанолите h-BN, на нанолите с линейным дефектом (канавкой) в верхнем слое и на нанолите с канавками в двух поверхностных слоях. Ширина канавки составляла примерно 40 % диаметра наночастицы.

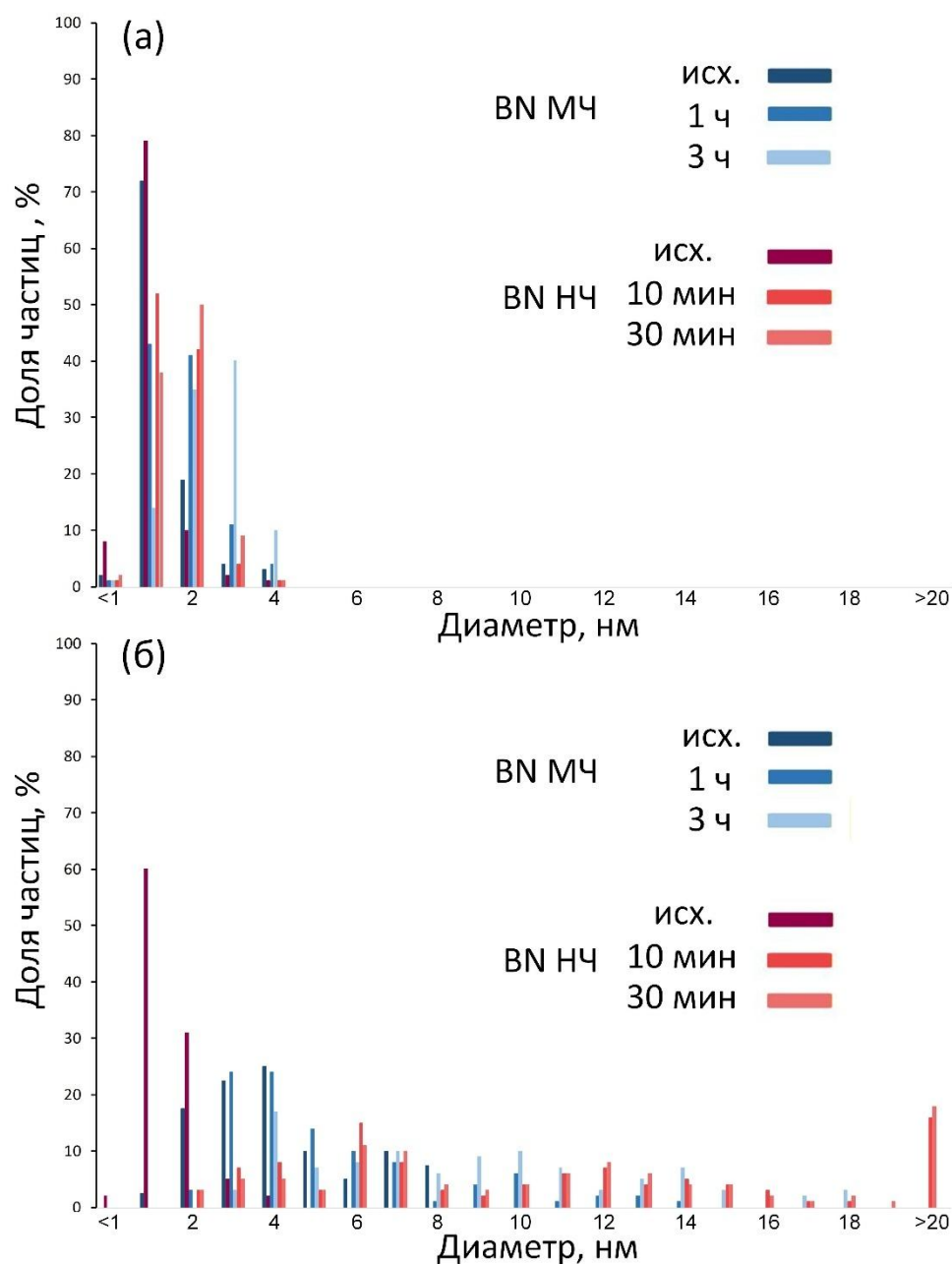


Рисунок 5.2.18 Распределение НЧ FePt по размерам на поверхности МЧ и НЧ BN в различных состояниях после синтеза гетерогенных структур FePt/BN (а) и после двухстадийного отжига (б).

Во всех трёх случаях сближенные наночастицы FePt самопроизвольно спекаются в течение 150 пс при 450 °С, что обусловлено термодинамическим стремлением системы к снижению свободной энергии поверхности. Однако форма образующейся наночастицы существенно зависит от наличия и глубины дефекта. На бездефектном нанолите слабое взаимодействие атомов металла с поверхностью h-BN приводит к образованию наночастицы с формой, близкой к сферической. При наличии линейного дефекта в одном слое наночастица не уместается в канавке полностью, однако взаимодействие с краями

дефекта увеличивает её осевой размер. При наличии дефектов в двух слоях взаимодействующие наночастицы глубже погружаются в канавку, взаимодействие с боковыми стенками возрастает, и объединённая наночастица приобретает выраженно вытянутую форму. Таким образом, линейные дефекты в расчётных моделях структурно аналогичны дефектам, наблюдаемым экспериментально на окисленных подложках h-BN, а в расчёте воспроизводится переход от сферической морфологии к вытянутой, регистрируемый на предварительно окисленных носителях. Данные результаты показывают, что дефекты влияют не только на размер, но и морфологию спекающихся НЧ FePt, меняя ее со сферической на вытянутую на окисленной носителе.

Таким образом структура двух морфологических типов h-BN изменяется в разной степени в ходе окислительного отжига: окисление МЧ BN протекает только в сравнительно неглубоком слое (относительно их толщины), в результате чего на поверхности появляются дефекты в виде канавок и пор, тогда как НЧ BN, полученные в результате размолла уже за 60 мин отжига практически полностью переходят в B_2O_3 с падением удельной поверхности с 305 до 3 m^2/g . Таким образом для НЧ BN окисление может приводить к полной утрате исходной структуры и соответственно стабилизирующей способности в отношении НЧ активной фазы. Не окисленные наночастицы BN, сочетающие большую удельную поверхность с высокой плотностью краевых дефектов, обеспечивают наилучшую стабилизацию наночастиц FePt, удерживая их размер на уровне 1–2 нм даже после двухстадийного отжига в условиях, приближенных к каталитическому процессу. Микрочастицы h-BN, напротив, допускают укрупнение активной фазы до ~4 нм. Актуальным является вопрос установления влияния данных изменений структуры двух систем на основе МЧ и НЧ BN на каталитические свойства материалов: конверсию CO_2 , распределение продуктов и каталитическую стабильность катализатора при длительных испытаниях.

5.3 Каталитические свойства наночастиц FePt на поверхности микро- и наночастиц h-BN в гидрировании CO_2

Ранее было показано, что МЧ BN и НЧ BN, полученные в результате шарового размолла, обеспечивают различную стабилизацию металлических наночастиц при термической обработке: наночастицы носителя существенно замедляют агломерацию, тогда как на микрочастицах наночастицы FePt заметно укрупняются. В связи с этим одной из наиболее важных задач является оценка каталитических свойств обоих типов катализаторов в термокаталитическом процессе гидрирования CO_2 .

5.3.1 Структура и состав гетероструктурного материала FePt/BN

Содержание металлической фазы по данным ЭДС составляет 0,6 ат.% Pt и 0,4 ат.% Fe на НЧ BN и 0,3 ат.% Pt и 0,2 ат.% Fe на МЧ BN. Более высокое содержание активной фазы на наночастицах h-BN согласуется с их большей удельной поверхностью и плотностью дефектов, обеспечивающих большее количество центров зародышеобразования [228,229]. Карты распределения элементов, полученные для образцов на обоих типах подложки, не позволяют установить структурных элементов материала, которые были бы обогащены железом или платиной (Рисунок 5.3.1 и 5.3.2). В отдельных случаях, когда в структуре гетерогенного материала встречаются агломераты НЧ FePt, это позволяет получить более интенсивный ЭДС сигнал и подтвердить равномерное распределение компонентов сплава FePt в частицах. Дополнительно подтверждение равномерности распределения было получено по результатам химического профилирования нескольких НЧ FePt на поверхности h-BN (Рисунок 5.3.3).

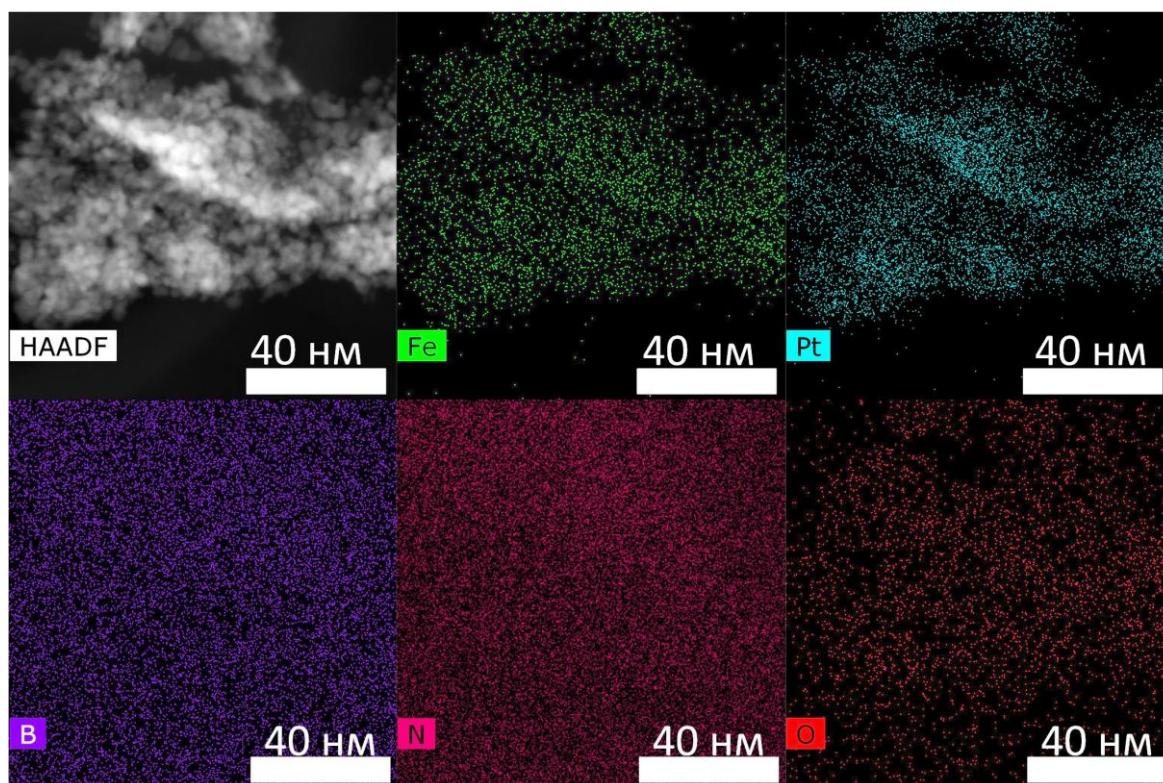


Рисунок 5.3.1 СПЭМ изображение и соответствующие ему карты распределения элементов образца FePt/BN МЧ.

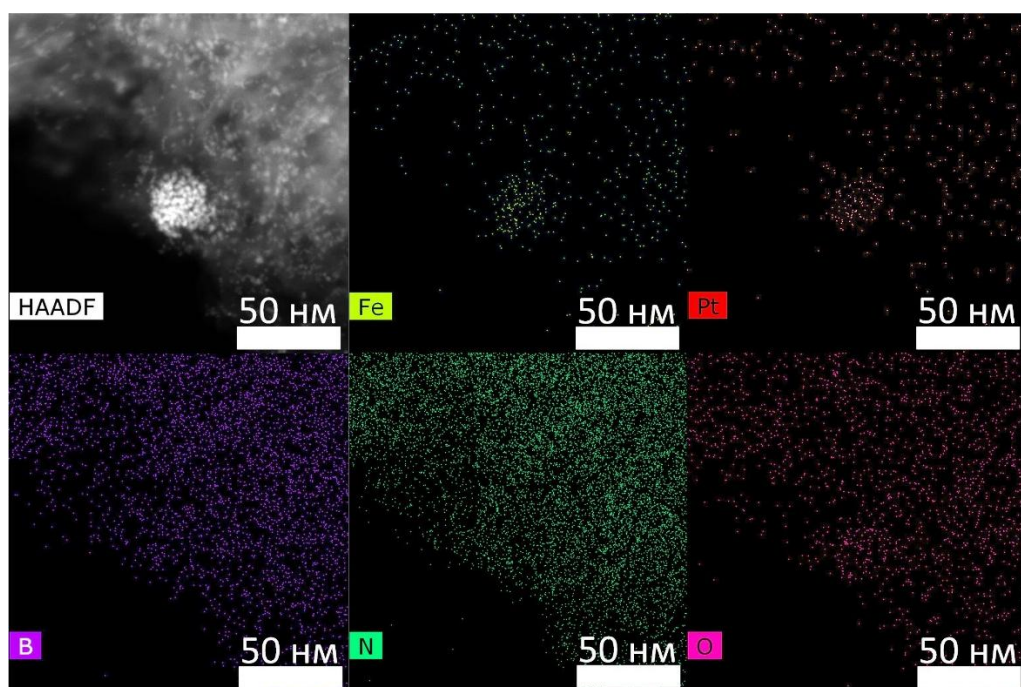


Рисунок 5.3.2 СПЭМ изображение и соответствующие ему карты распределения элементов образца FePt/BN НЧ.

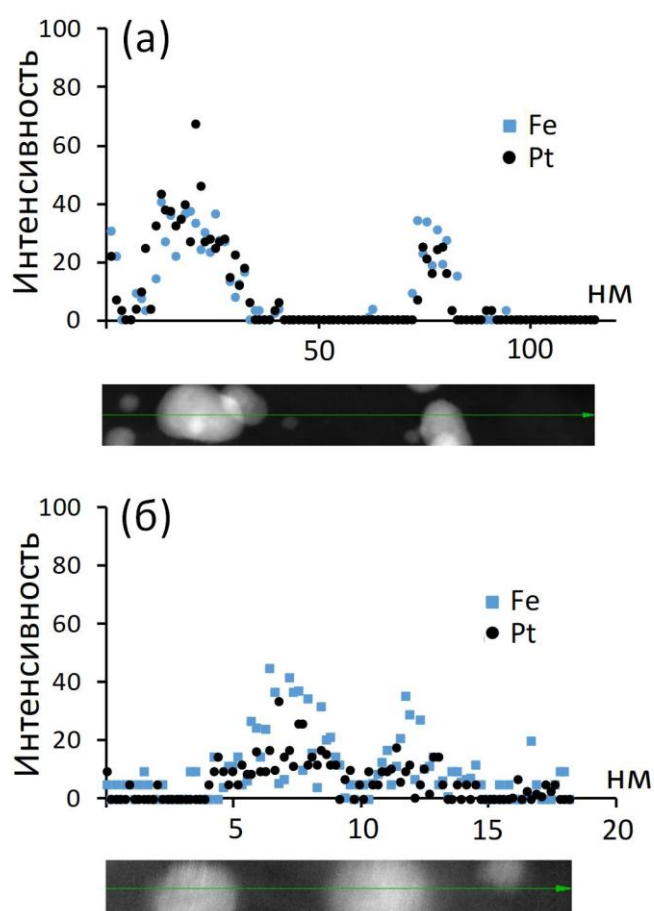


Рисунок 5.3.3 Фрагмент СПЭМ изображение и соответствующий ему химический профиль для образцов FePt/BN(МЧ) (а) и FePt/BN(НЧ) (б).

5.3.2 Каталитическая активность и стабильность в гидрировании CO₂

Каталитические испытания проводили в диапазоне температур 200–380 °С при давлении 20 атм в токе CO₂ и H₂. Конверсия CO₂ при 380 °С составила 33 % для НЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt и 28 % для МЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt (Рисунок 5.3.4). Более высокая активность системы на наночастицах h-BN объясняется прежде всего большей удельной поверхностью носителя (~300 м²/г против ~40 м²/г), обеспечивающей нанесение большего количества наночастиц FePt меньшего размера. Оба носителя без нанесённой металлической фазы в данной реакции каталитических свойств не проявляют.

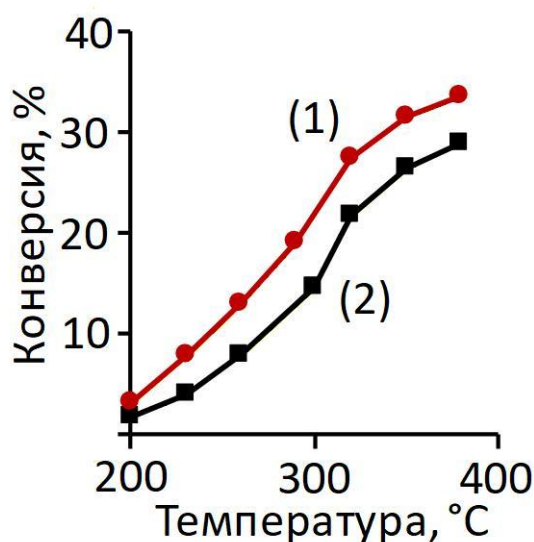


Рисунок 5.3.4 Зависимость конверсии CO₂ от температуры испытаний для образцов системы FePt/BN на основе НЧ BN (1) и МЧ BN (2).

Значение TOF при 380 °С составило 65,8 ч⁻¹ для НЧ BN после помола с нанесёнными наночастицами FePt и 111,7 ч⁻¹ для МЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt. Более высокое значение TOF для МЧ BN указывает на более высокую удельную (в пересчёте на моль металла) каталитическую активность наночастиц FePt на МЧ BN. Данный эффект, по всей видимости, связан с тем, что наночастицы BN могут частично закрывать доступ реагентов к поверхности наночастиц FePt. Расхождение величины конверсии и TOF отражает двойственность роли носителя. НЧ BN обеспечивают большую суммарную конверсию за счёт большего числа мелких частиц. При этом возможно, происходит частичное экранирование активной фазы поверхностью носителя, что снижает ее удельную активность. Стабилизирующая способность носителя и доступность активной фазы могут оказаться в данном случае конкурирующими эффектами.

Для всех исследованных образцов основным продуктом реакции является монооксид углерода. Это указывает на протекание процесса преимущественно по механизму обратной реакции водяного газа (r-WGS): $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Платина в составе биметаллической активной фазы играет ключевую роль в этом процессе вследствие высокой активности в диссоциативной хемосорбции H_2 , что приводит к интенсивному перетеканию атомарного водорода на поверхность наночастиц FePt и подложку h-BN [230–232]. При повышении температуры доля метана в продуктах возрастает. При низких температурах в образцах с МЧ BN наблюдается заметная доля C_4 -углеводородов (до 5 %), что свидетельствует об ослаблении десорбции продуктов и активном росте углеводородных цепей (Рисунок 5.3.5).

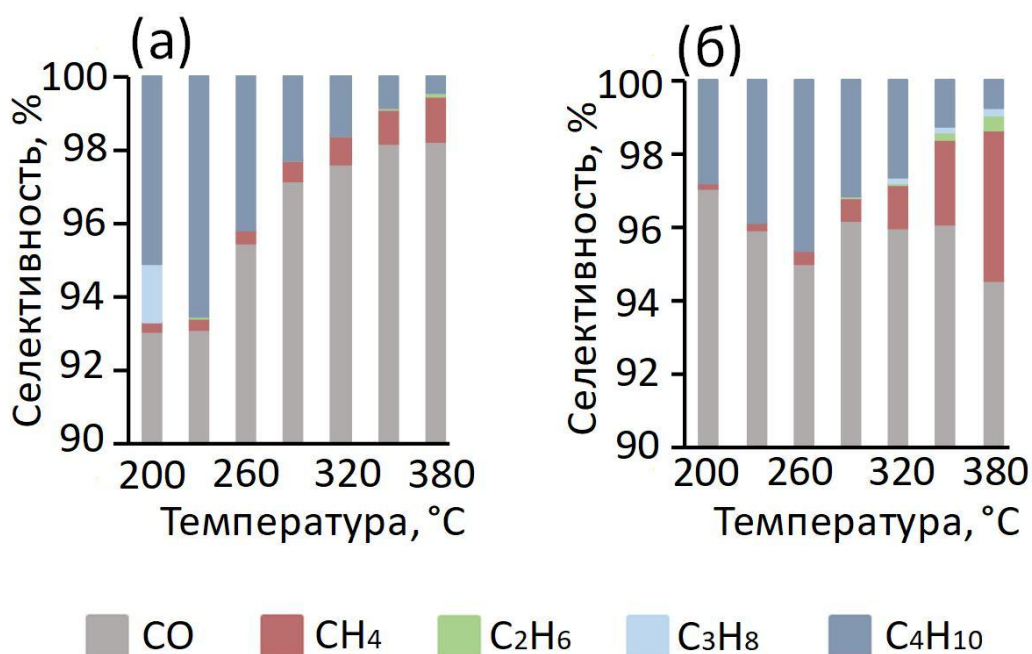


Рисунок 5.3.5 Зависимость селективности образцов системы FePt/BN на основе НЧ BN (а) и МЧ BN (б) по различным продуктам реакции от температуры испытаний.

Испытания каталитической стабильности продолжительностью 50 ч при 300 °C выявили существенное различие в поведении исследуемых систем. Образец на основе НЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt демонстрирует высокую каталитическую стабильность: конверсия CO_2 сохраняется на уровне выше 21 % на протяжении всего периода испытания, начиная с первого часа, а распределение продуктов остаётся практически неизменным с высокой долей CO. Такое поведение объясняется стабилизирующим эффектом высокодефектного носителя с большой удельной поверхностью. Носитель стабилизирует малый размер наночастиц FePt, структура

катализатора в целом не меняется, и доступные активные центры для реакции по механизму r -WGS сохраняются в течение всего времени испытаний (Рисунок 5.3.6).

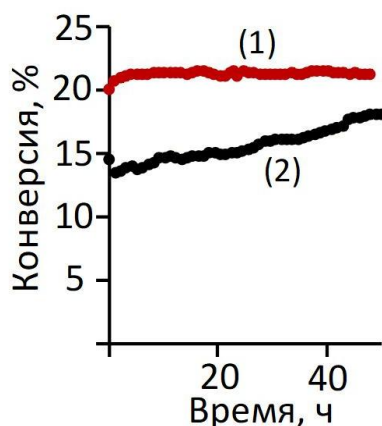


Рисунок 5.3.6 Зависимость конверсии от времени испытаний образцов системы FePt/BN на основе НЧ BN (1) и МЧ BN (2).

Поведение системы на основе МЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt при испытании на стабильность значительно отличается. Конверсия CO_2 непрерывно возрастает на протяжении 50 ч: с 13,5 % в начале испытаний до 18 % в конце. Одновременно существенно изменяется и селективность: доля метана в продуктах увеличивается с 4 до 14 %, появляются продукты C_2 – C_3 (~2,5 %), при этом CO остаётся основным продуктом (более 80 %) (Рисунок 5.3.7).

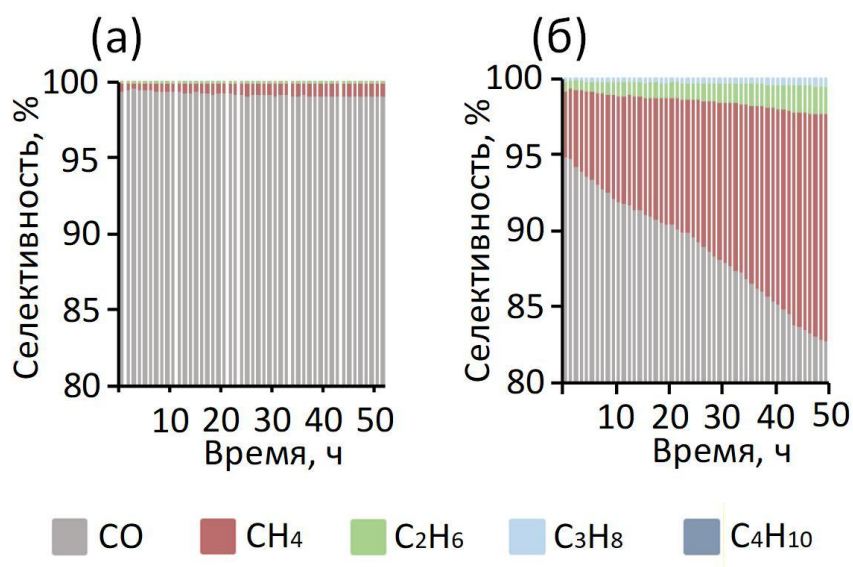


Рисунок 5.3.7 Зависимость селективности образцов системы FePt/BN на основе НЧ BN (а) и МЧ BN (б) по различным продуктам реакции от времени испытаний на каталитическую стабильность.

Рост конверсии и смещение селективности в сторону более тяжёлых углеводородов объясняются структурной перестройкой наночастиц FePt: их укрупнением, а также химическим упорядочением с образованием граней, состоящих из плоскостей атомов Fe.

5.3.3 Фазовый переход A1 → L1₀ при пониженной температуре

Данные рентгенофазового анализа и ПЭМ высокого разрешения свидетельствуют о том, что в ходе каталитических испытаний в наночастицах FePt происходит химическое упорядочение, то есть переход от разупорядоченной фазы A1 к упорядоченной фазе L1₀. Об этом свидетельствует смещение рефлекса FePt(111) в сторону больших углов 2θ после испытаний, особенно выраженное для образцов после испытаний каталитической активности при 380 °C (Рисунок 5.3.8) [233].

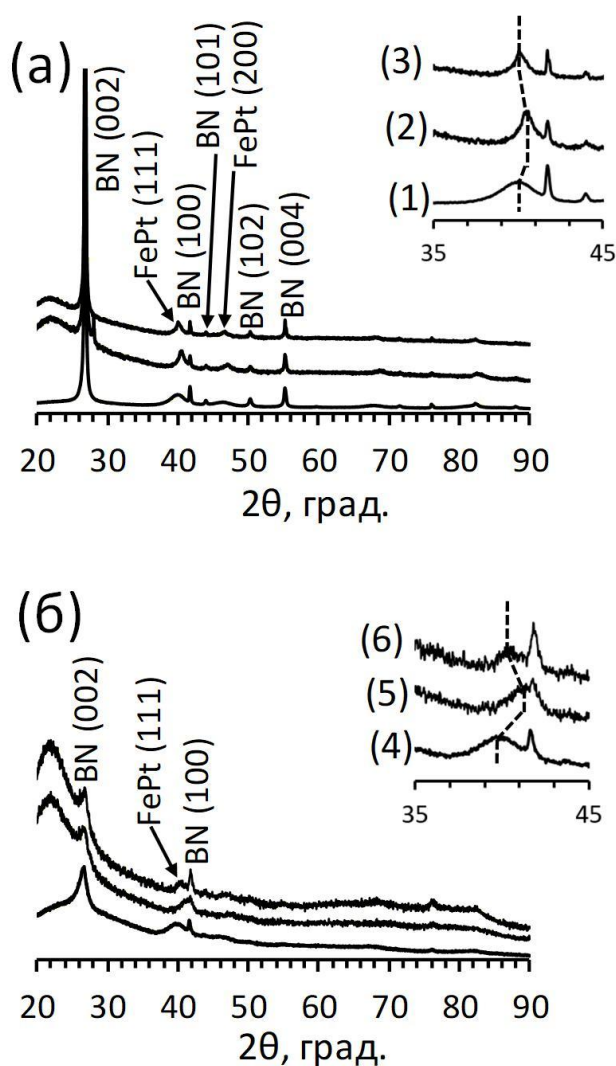


Рисунок 5.3.8 Рентгенограммы образцов FePt/BN(МЧ) (а) и FePt/BN(НЧ) (б) в исходном состоянии (1,4), после каталитических испытаний (2,5), после испытаний на каталитическую стабильность (3,6).

Соответствующее уменьшение межплоскостных расстояний по плоскостям (111) составляет для МЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt с 2,26 до 2,23 Å, для НЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt с 2,25 до 2,18 Å (Рисунок 5.3.9). Более сильный сдвиг в системе с наночастицами h-BN указывает на большую степень химического упорядочения. Более глубокое упорядочение на НЧ BN, несмотря на меньший размер НЧ FePt, противоречит обычной закономерности, согласно которой упорядочение интенсивнее проходит в более крупных частицах. Это указывает, что степень упорядочения зависит от интенсивности взаимодействия с частиц с носителем.

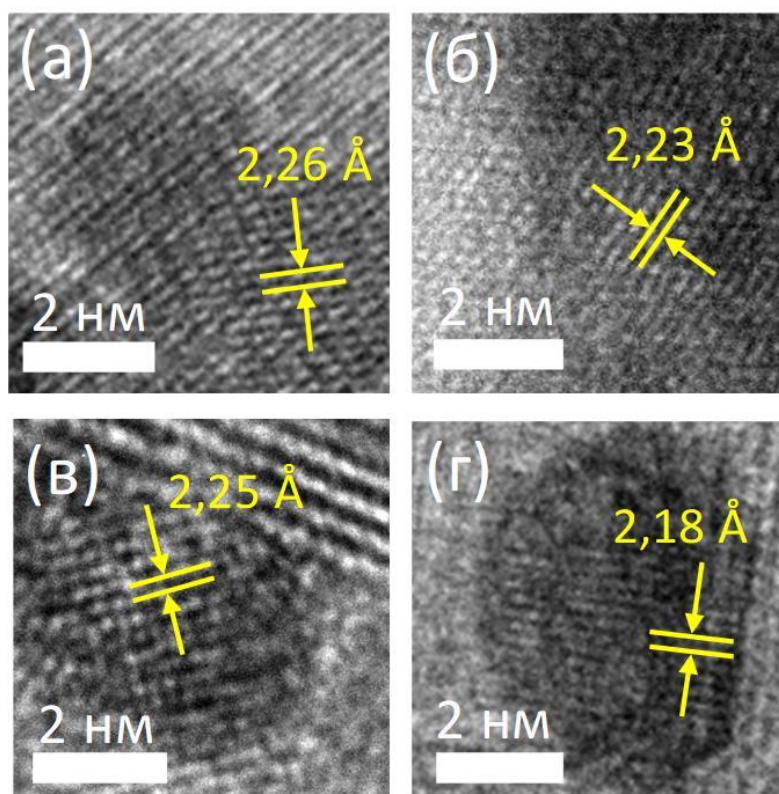


Рисунок 5.3.9 ПЭМ изображения высокого разрешения НЧ FePt в образцах FePt/BN(МЧ) и FePt/BN(НЧ) в исходном состоянии (а,в) и после каталитических испытаний (б,г).

Примечательно, что признаки перехода $A1 \rightarrow L1_0$ наблюдаются уже при 300 °С в ходе испытаний на стабильность, тогда как обычно этот переход регистрируют при температурах свыше 500 °С [234]. Для объяснения этого эффекта можно предположить следующее: в атмосфере водорода при повышенном давлении (20 атм) H_2 диссоциирует на поверхности наночастиц FePt и проникает в объём частиц, повышая подвижность атомов Fe и Pt и тем самым снижая температуру начала упорядочения. Можно предположить, что повышенное давление в реакторе усиливает этот эффект. Вместе с тем химическое упорядочение в системе с НЧ BN выражено сильнее, чем в системе с МЧ BN, несмотря на

то что более крупные наночастицы в целом более склонны к упорядочению [235]. Для объяснения этого несоответствия был проведён анализ полученных материалов методом РФЭС.

5.3.4 Роль носителя h-BN как резервуара водорода

По данным РФЭС образцов после испытаний каталитической активности при температурах вплоть до 380 °C в спектрах В 1s и N 1s обнаружены компоненты В–Н и N–Н. Водород обнаружен исключительно в образцах после испытаний при высоких температурах и отсутствует в образцах после испытаний на стабильность при 300 °C (Рисунок 5.3.10). Дополнительным свидетельством служат данные ИК-спектроскопии: после отжига при высоких температурах в атмосфере водорода в спектрах образцов наблюдается смещение пика В–N, что соответствует проникновению водорода в структуру h-BN (Рисунок 5.3.11).

Спектры Pt 4f после испытаний каталитической активности разложены на две компоненты: Pt⁰ и PtH. Компонента PtH отражает взаимодействие Pt–H. Стоит отметить, что ранее было показано, что отнесение компонент пика Pt4f со стороны более высоких энергий связи может быть сложной задачей [236], однако в данном случае присутствие водорода отражается дополнительно на спектрах В1s и N1s. В образцах после испытаний на стабильность при 300 °C эта компонента выражена слабее, что согласуется с меньшей интенсивностью переноса водорода при более низкой температуре. При этом в образцах МЧ BN с нанесёнными наночастицами FePt поверхностная концентрация Pt возрастает с 0,49 ат.% в исходном состоянии до 0,71 ат.% после испытаний на активность и 0,78 ат.% после испытаний на стабильность.

Данный результат характерен только для образца на основе МЧ BN. Стоит отметить, что обогащение поверхности НЧ FePt платиной только кажущееся и, вероятно, вызвано тем, что между МЧ BN и НЧ FePt существует менее плотный контакт, что приводит к меньшему проявлению эффекта экранирования сигнала от металлических частиц частицами носителя. Таким образом это отражает более низкую стабилизацию НЧ FePt микрочастицами BN. В рамках данного исследования проверить это предположение затруднительно, т.к. чувствительность РФЭС в отношении железа, в целом, более низкая, чем в отношении платины, что не позволяет надёжно оценить, возрастает ли концентрация Fe согласно данным РФЭС.

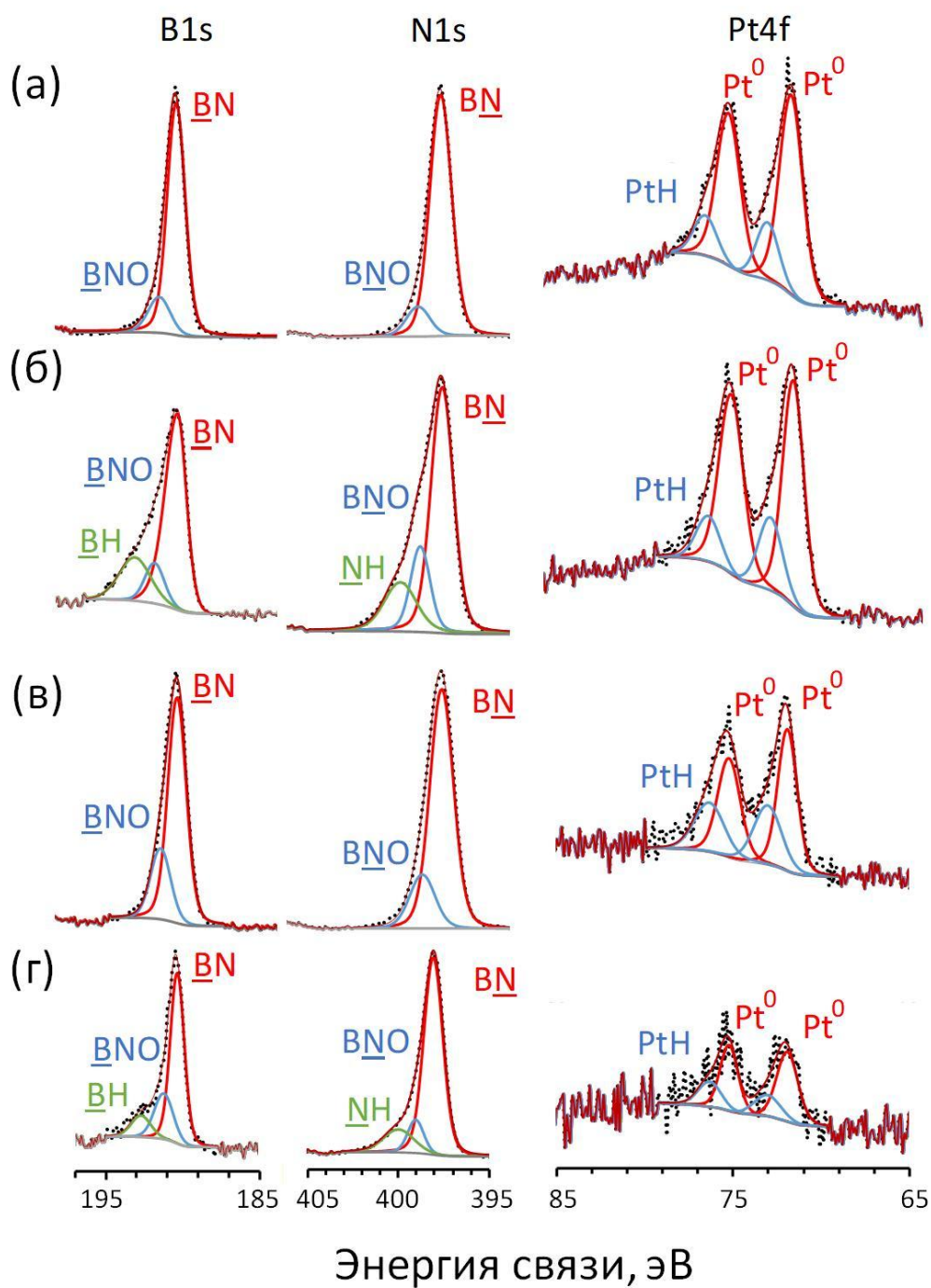


Рисунок 5.3.10 РФЭС спектры высокого разрешения для B1s, N1s, Pt4f образцов FePt/BN(МЧ) (а,б) и FePt/BN(НЧ) (в,г) после каталитических испытаний (б,г) и испытаний на каталитическую стабильность (а,в).

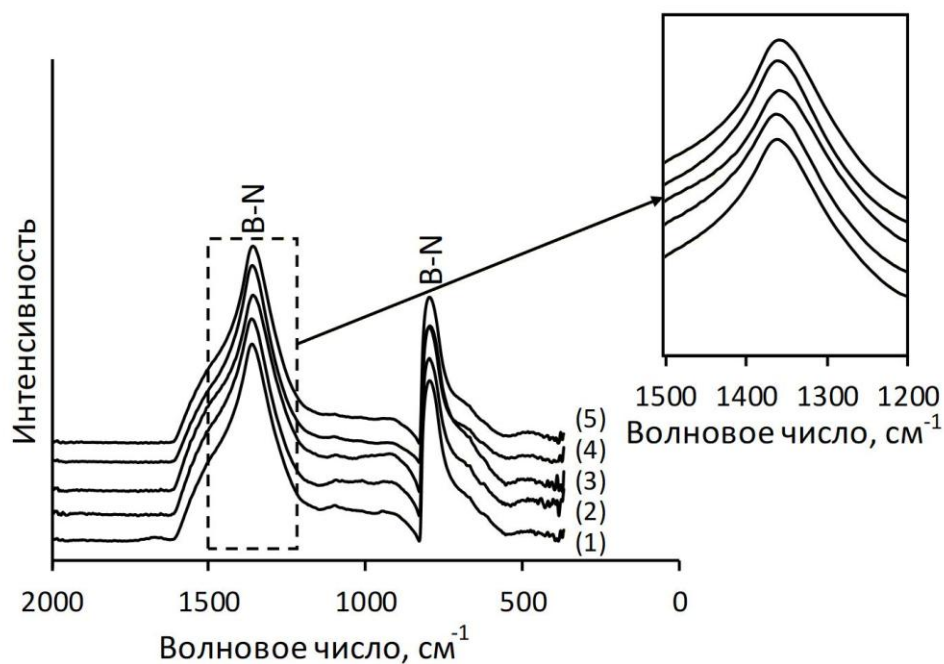


Рисунок 5.3.11 ИК-спектры образцов FePt/h-BN(НЧ) в исходном состоянии (1) и подвергнутых отжигу в атмосфере водорода в течение 4 ч при температурах: 300 °С (2), 400 °С (3), 500 °С (4), 600 °С (5).

Таким образом, h-BN может выступать в роли резервуара водорода: активированный водород, диссоциировавший на поверхности наночастиц FePt, перетекает на подложку и накапливается в её структуре. Этот процесс происходит непрерывно, поскольку по мере перетекания водорода с наночастиц FePt к подложке поверхность металла вновь становится вакантной для адсорбции и активации водорода. Тем самым h-BN препятствует достижению насыщения поверхности FePt водородом и поддерживает высокую способность наночастиц адсорбировать и активировать водород. Именно повышенная концентрация подвижного водорода в системе, а не только температура, является движущей силой химического упорядочения FePt при пониженных температурах. Большая площадь контакта наночастиц BN с наночастицами FePt интенсифицирует перенос водорода и объясняет большую степень упорядочения в этой системе по сравнению с МЧ BN, несмотря на меньший размер наночастиц FePt.

Стоит отметить, что в целом рост каталитических свойств может наблюдаться для частиц активной фазы большего размера [237]. В данном случае для объяснения изменений каталитических свойств образца на основе МЧ BN с более крупными НЧ FePt было выдвинуто предположение о том, что химическое упорядочение в этих частицах может приводить к образованию Fe-терминированных граней. Подобная структурная особенность наблюдалась ранее [238]. Адсорбция молекул H₂ и CO₂ на поверхности FePt имеет ван-дер-

ваальсову природу, тогда как энергия адсорбции молекулы СО сильно зависит от её ориентации: при связывании через атом углерода связь носит более ковалентный характер, а энергия связи выше на Fe-терминированных поверхностях, чем на Pt-терминированных. Более прочное связывание СО с атомами Fe может быть одним из факторов, объясняющих более высокий выход углеводородных продуктов при увеличении времени контакта молекул СО с поверхностью катализатора. Рост конверсии в таком случае может быть объяснен, с учётом состава продуктов (в частности, метана), тем, что такие Fe-терминированные грани служат центрами образования карбида железа Fe_xC_y [239]. Его активные центры приводят к росту конверсии [240]. Для образца FePt/НЧ BN, сохраняющего малый размер НЧ, вероятно, данная структурная особенность не реализуется и доступным остается большее число платиновых центров, стимулирующих r-WGS и подавляющих образование метана [241].

Результаты исследования каталитических свойств разработанных материалов позволили подтвердить ранее сделанные выводы о структурных изменениях в материале и одновременно выявить новые особенности взаимодействия катализатора со средой. Различие в конверсии CO_2 между двумя носителями оказалось умеренным (33 и 28 % при 380 °C), тогда как различие в стабильности носит качественный характер: система на основе НЧ BN проявляет высокую стабильность по каталитическим свойствам в течение 50 ч, в то время как свойства системы на основе МЧ хотя и более низкие на начальном этапе испытаний, возрастают непрерывно, также меняется селективность катализатора, смещаясь от СО в сторону углеводородов. Более глубокое химическое упорядочение НЧ FePt наблюдается на носителе НЧ BN. Данные РФЭС и ИК-спектроскопии указывают на накопление водорода в структуре h-BN. Актуальным остается вопрос установления особенностей взаимодействия между НЧ FePt, НЧ BN и водородом в условиях повышенных температур.

Совокупность приведённых данных позволяет предположить основное различие в структуре двух типов катализаторов на основе НЧ и МЧ BN, которое определяет разницу в их свойствах. Химическое упорядочение FePt наблюдается в обеих системах и более полно выражено в системе на основе НЧ BN. Тем не менее в мелких частицах FePt, эффективно стабилизированных наночастицами h-BN, каталитическое поведение задаётся преимущественно платиновыми центрами, тогда как обособленные Fe-терминированные грани остаются слабо выраженными. Этим объясняется устойчиво высокая доля СО и практически неизменная селективность в ходе испытаний. Укрупнение частиц на поверхности МЧ BN сопровождается формированием Fe-терминированных граней большего размера, что создаёт условия для более прочной адсорбции СО и,

предположительно, для образования карбида железа. Вклад этих участков возрастает с размером частицы, что согласуется с наблюдаемым ростом конверсии и смещением селективности к углеводородам. Таким образом, каталитически значимой оказывается не степень упорядочения как таковая, а то, в какой мере упорядочение реализуется в виде Fe-терминированных граней, а эта мера контролируется размером наночастиц и, соответственно, стабилизирующей способностью носителя.

5.4 Влияние h-BN на химическое упорядочение FePt при отжиге в водороде

На основе полученных ранее результатов было сделано предположение о механизме переноса водорода с активной фазы на подложку h-BN. Предполагается, что H_2 диссоциирует на наночастицах FePt, атомарный водород непрерывно передаётся к подложке h-BN, что, с одной стороны, поддерживает высокую адсорбционную способность наночастиц FePt по отношению к водороду, а с другой обеспечивает условия для фазового перехода $A1 \rightarrow L1_0$ при пониженных температурах.

Одной из наиболее важных задач является выяснение влияния наночастиц BN на химическое упорядочение наночастиц FePt в атмосфере водорода в широком интервале температур, а также установление возможности стабилизации исходных, не агрегировавших наночастиц FePt наночастицами h-BN. Для решения этой задачи были выбраны диапазон температур 400–800 °C и времена выдержки 1–4 ч в атмосфере H_2 . Важным методическим дополнением служит *in situ* РФЭС с высокотемпературной газовой реакционной ячейкой, позволяющей проводить отжиг образца в заданной среде непосредственно в камере установки без контакта с воздухом [242]. Стоит отметить, что в рамках данного исследования содержание металлической фазы относительно носителя было снижено с целью минимизации возможности образования агломератов FePt.

5.4.1 Структура FePt/BN и её эволюция при отжиге

Для синтеза НЧ FePt был использован полиольный метод синтеза. В качестве носителей использовали НЧ BN, полученные плазмохимическим методом. НЧ FePt имели средний размер менее 2 нм и равномерно покрывали поверхность наночастиц BN. Согласно данным ЭДС, гетероструктурный материал FePt/BN имеет следующий элементный состав (ат.%): В 45,0; N 39,6; O 14,7; Pt 0,3; Fe 0,3. На рентгенограмме исходного образца обнаружены два слабых рефлекса вблизи $2\theta \approx 40,7^\circ$ и $47,1^\circ$, характерных для НЧ FePt с разупорядоченной ГЦК-структурой (Рисунок 5.4.1). После отжига при 400 °C в течение 1 ч отчётливо различаются рефлексы (111), (200) и (220) фазы FePt, что указывает на сохранение гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы. Пики являются сильно

уширенными, что свидетельствует о малом размере кристаллитов. После термической обработки при 600 °С и выше в течение 1 ч, а также после более продолжительного отжига (2–4 ч) при 500 °С наблюдается новый пик FePt (110). Кроме того, пики FePt (200) и (220) обнаруживают плечи в области больших углов 2θ , обусловленные вкладом линий (002) и (202). Небольшое плечо пика BN (002), наблюдаемое на дифрактограмме образца после отжига при 800 °С при $\sim 24,2^\circ 2\theta$, может быть связано с вкладом пика FePt (100). Появление сверхструктурных пиков (100), (110), (002) и (202) свидетельствует о химическом упорядочении и трансформации ГЦК-структуры в гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) структуру в наночастицах FePt в процессе отжига в атмосфере водорода. Следует отметить, что фазовое превращение ГЦК $\rightarrow$ ГЦТ сопровождается незначительным увеличением размера частиц, о чём свидетельствует небольшое сужение пика FePt.

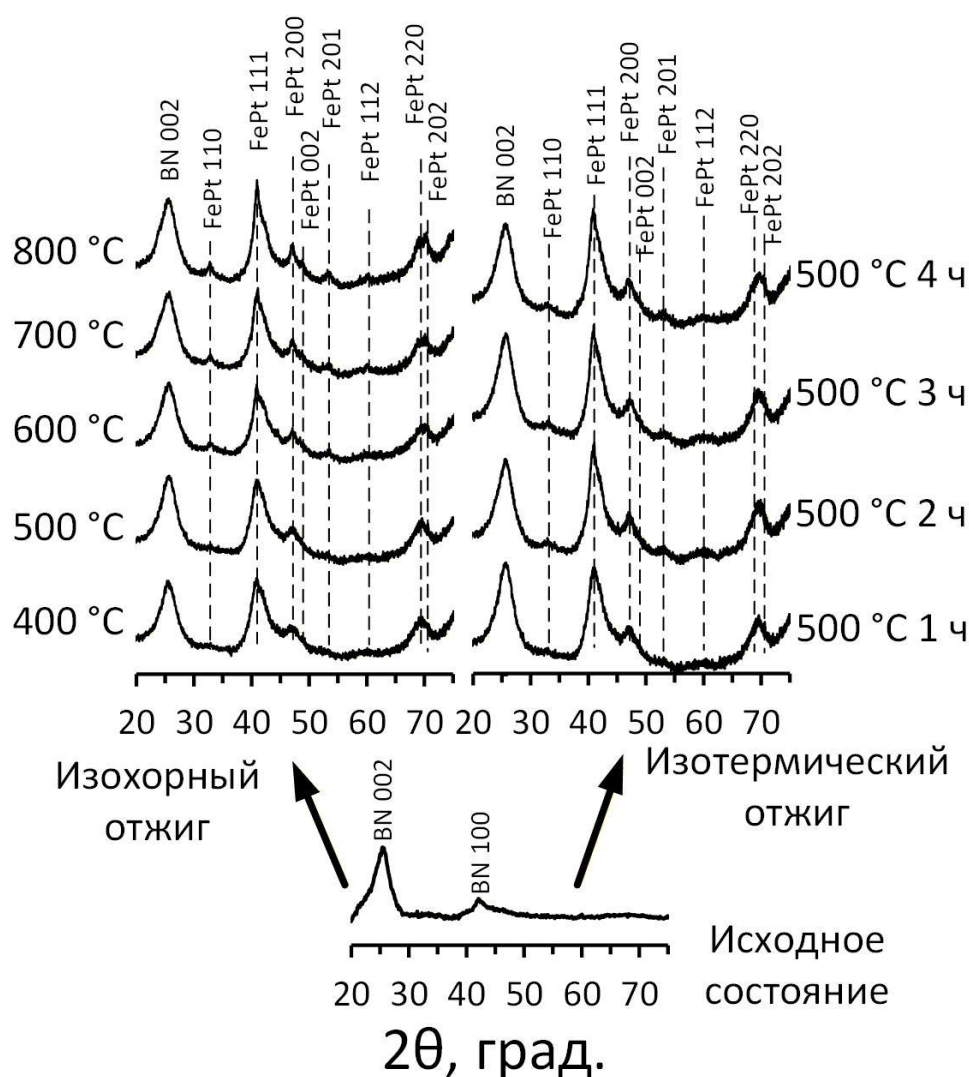


Рисунок 5.4.1 Рентгенограммы образца FePt/BN в исходном состоянии и после различных режимов изохорного (в течение 1 ч) изотермического отжигов.

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для наночастиц FePt, рассчитанный по уравнению Дебая–Шеррера, возрастает с 1,58 нм в исходном образце до 3,88 нм после отжига при 800 °С в течение 1 ч и до 3,53 нм после отжига при 500 °С в течение 4 ч, что существенно меньше, чем для наночастиц FePt без носителей при аналогичных условиях (Рисунок 5.4.2).

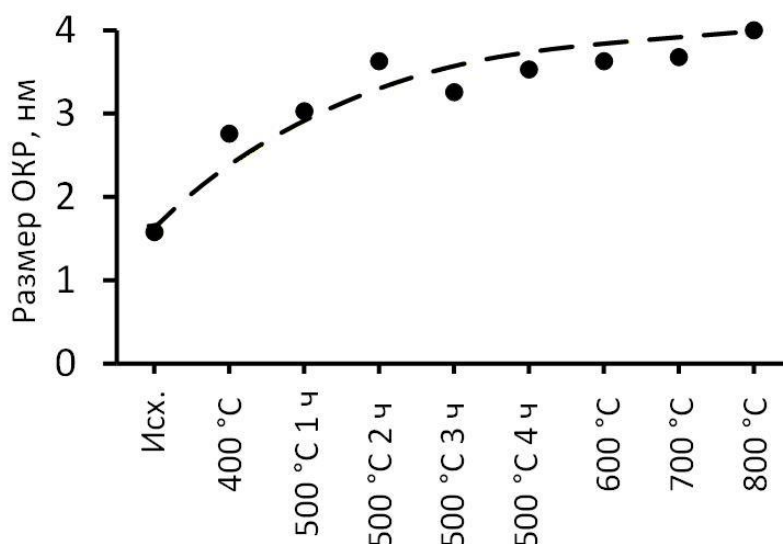


Рисунок 5.4.2 Размер ОКР для НЧ FePt в образцах FePt/BN после различных режимов отжига в водороде.

Данные ПЭМ высокого разрешения подтверждают наличие двух характерных для FePt межплоскостных расстояний. Расстояние 0,227 нм соответствует плоскостям (111) разупорядоченной ГЦК-фазы. После отжига в водороде в образцах, прошедших термообработку при 500 °С и выше, регулярно наблюдается межплоскостное расстояние 0,270 нм, отвечающее плоскостям (110) упорядоченной тетрагональной решётки FePt.

После отжига при 800 °С в образцах наряду с преимущественно малыми наночастицами размером менее 10 нм выявляются единичные крупные наночастицы до 30 нм, образовавшиеся в результате слияния более мелких (Рисунок 5.4.3). Это укрупнение отражается на характере распределения НЧ FePt по размерам для образцов в исходном состоянии и после отжига (Рисунок 5.4.4).

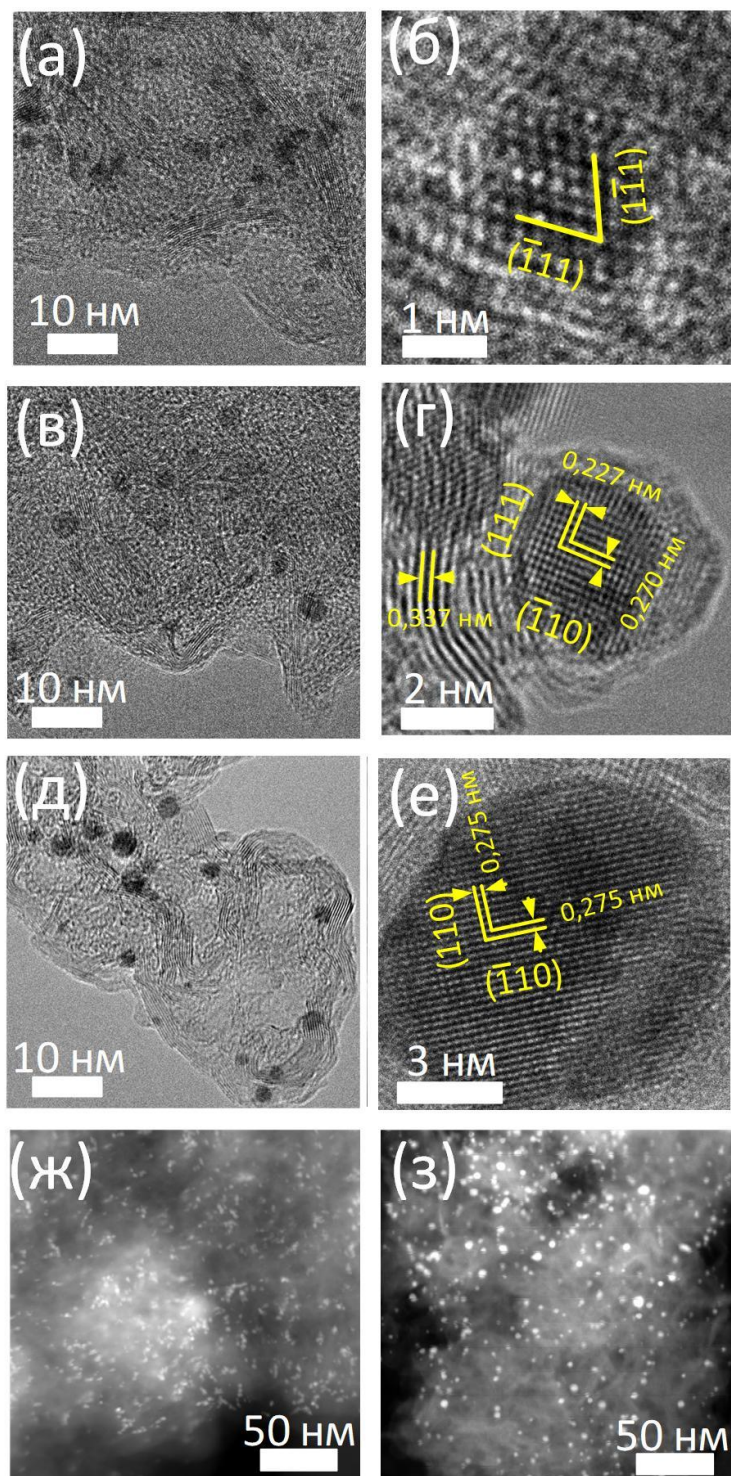


Рисунок 5.4.3 ПЭМ изображения (а-е) и СПЭМ изображения (ж,з) образцов FePt/BN в исходном состоянии (а,б,ж), а также после отжига в водороде в течение 1 ч при температуре 500 °C (в,г), 700 °C (д,е), 800 °C (з).

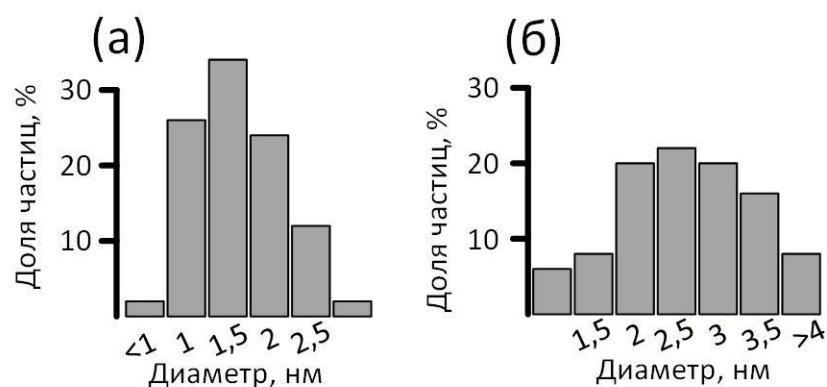


Рисунок 5.4.4 Распределение НЧ FePt по размерам в исходном образце FePt/BN (а) и отожженном в водороде при 800 °С (б).

По данным СПЭМ-изображений и соответствующих ЭДС-карт распределения Pt, Fe и O в части крупных наночастицах платина сконцентрирована преимущественно в ядре, тогда как железо присутствует как в ядре, так и на периферии в сочетании с кислородом. Это свидетельствует о формировании структур ядро–оболочка с конфигурацией FePt@Fe_xO_y, возникающей вследствие диффузионного перераспределения Fe и Pt при нагреве и последующего поверхностного окисления железа при контакте с воздухом (Рисунок 5.4.5 и 5.4.6). Можно предположить, что в образце присутствуют НЧ FePt с повышенной концентрацией железа и составом, не соответствующим эквиатомному. Накопление железа во внешних слоях НЧ FePt может быть как диффузионным механизмом или расслоением активной фазы [243]. При этом обогащённая железом поверхность FePt, по-видимому, пассивируется на воздухе при комнатной температуре.

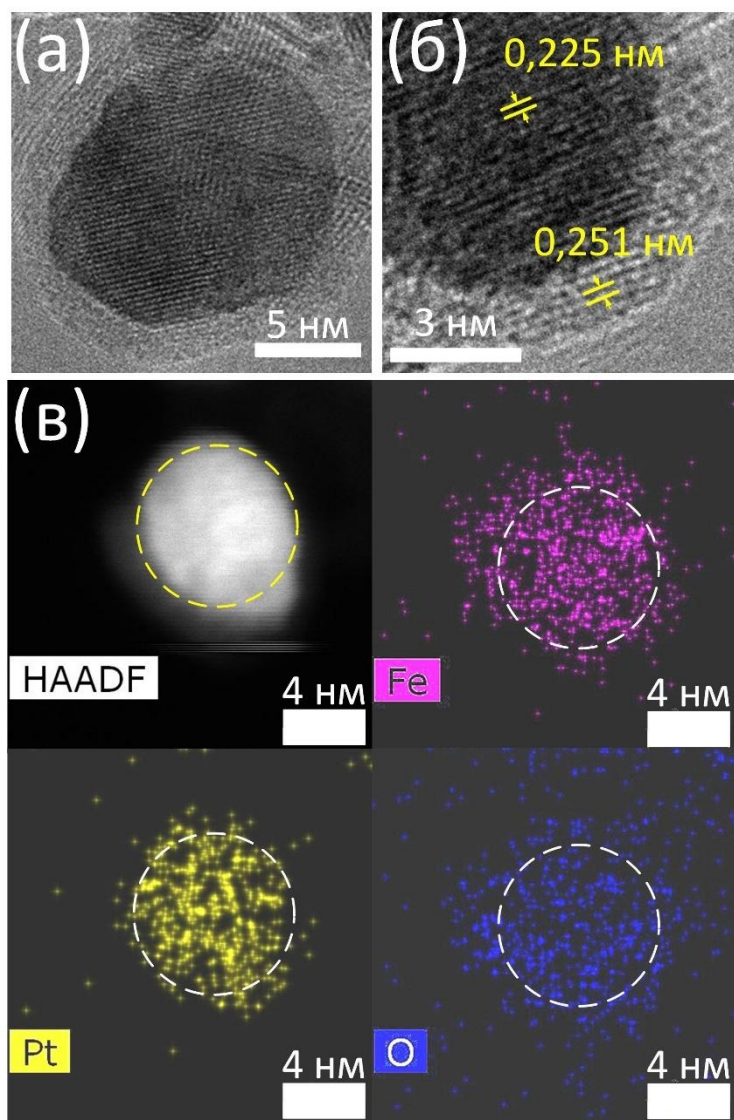


Рисунок 5.4.5 ПЭМ изображения высокого разрешения (а,б) и СПЭМ изображение с соответствующими ему картами распределения элементов (в) для НЧ FePt со структурой «ядро-оболочка» в образце FePt/BN после отжига в водороде при 800 °С в течение 1 ч.

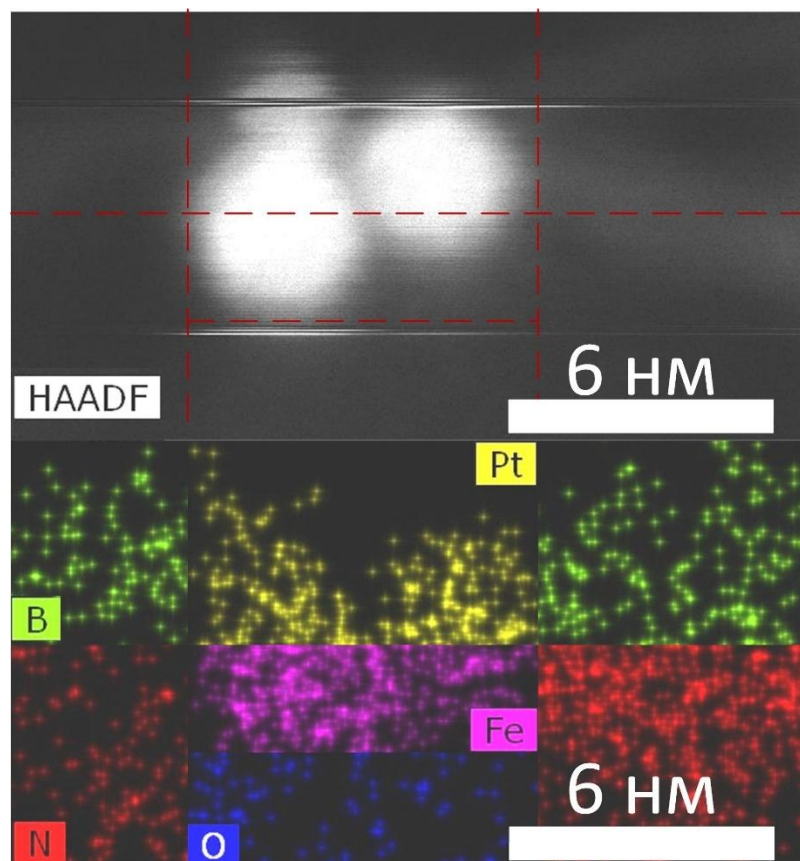


Рисунок 5.4.6 СПЭМ изображение и наложение карт распределения элементов для НЧ FePt со структурой «ядро-оболочка» в образце FePt/BN после отжига в водороде при 800 °С в течение 1 ч.

Для исходного образца FePt/BN, а также для образца, подвергнутого отжигу при 500 °С, был также обнаружен другой тип структур «ядро-оболочка». Для этих структур было характерно формирование неполной оболочки из h-BN вокруг НЧ FePt малого размера. С целью выяснения механизма формирования структуры данного типа «ядро–оболочка» исходный образец FePt/BN был детально исследован методом ПЭМ. Исходная НЧ FePt на поверхности подложки h-BN была подвергнута длительному облучению электронным пучком в течение нескольких минут. Под воздействием пучка и нагрева наблюдаемой области несколько слоёв h-BN оборачиваются вокруг НЧ FePt (Рисунок 5.4.7).

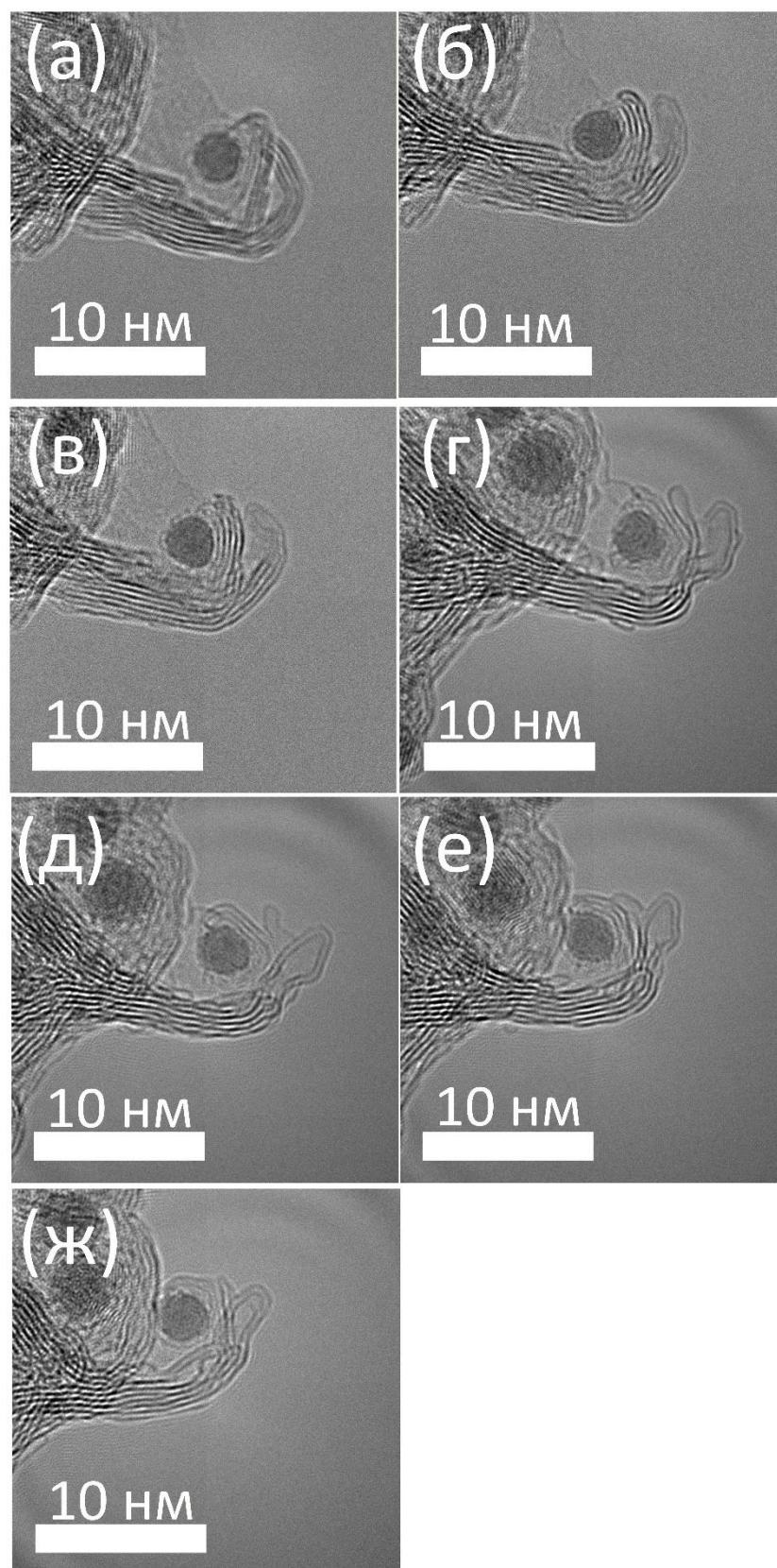


Рисунок 5.4.7 ПЭМ изображения высокого разрешения (а-ж) разных стадий формирования структуры типа «ядро-оболочка» FePt@BN в образце FePt/BN.

Стоит отметить, что, процесс формирования незамкнутой оболочки сопровождается расслаиванием h-BN, что указывает на более высокую силу адгезии между наночастицей FePt и h-BN по сравнению с прочностью связи между отдельными атомными слоями h-BN. Следует отметить, что подобные структуры встречаются в образцах FePt/BN регулярно, причем на тех участках образца, которые не подвергали длительному облучению. Это свидетельствует о том, что наночастицы FePt@BN формировались в процессе синтеза, тогда как последующий нагрев, по-видимому, интенсифицирует процесс, повышая тем самым стабильность наночастиц FePt.

5.4.2 Изменение химических связей в FePt/BN в ходе отжига в водороде по данным *in situ* РФЭС

Для прямого подтверждения предложенного механизма переноса водорода был применён *in situ* РФЭС в высокотемпературной газовой реакционной ячейке: образец нагревали непосредственно в атмосфере 5 % H₂ / 95 % Ar, после чего проводили анализ без контакта с воздухом. Для сравнения был также проведен *ex situ* анализ образцов, предварительно подвергнутых отжигу в водороде по различным режимам (Рисунок 5.4.8).

В спектрах B 1s и N 1s образца без термической обработки наблюдаются только две компоненты: B–N (~190,65 эВ) и B–N–O (~191,3 эВ для B 1s; 398,2 и 398,7 эВ для N 1s). После *in situ* отжига в водороде к этим компонентам добавляется третья, при 192,6 эВ в спектре B 1s и при 400,0 эВ в спектре N 1s, которая отнесена к связям B–H и N–H соответственно. Появление компонент B–H и N–H является прямым доказательством интеркаляции водорода в структуру h-BN в ходе термической обработки. Похожее взаимодействие h-BN с водородом наблюдалось ранее [244].

Интенсивность компонент B–H и N–H нарастает с температурой отжига: отношение площадей пиков B–H/B–N возрастает с 0,09 при 400 °C до 0,21 при 500 °C и 0,23 при 700 °C, отношение N–H/N–B возрастает с 0,18 до 0,36 и 0,23 соответственно. Время выдержки при 500 °C в интервале 1–4 ч существенно не влияет на количество связей B–H и N–H: насыщение достигается уже после первого часа. Стоит обратить внимание на сравнение FePt/BN и чистого h-BN без металлических наночастиц, отожжённых в одинаковых условиях: в последнем случае интенсивность компонент B–H и N–H на 20–40 % ниже. Это позволяет количественно оценить роль наночастиц FePt как активных центров диссоциации H₂ и источника атомарного водорода, диффундирующего к носителю: без металлических наночастиц водород проникает в h-BN значительно менее эффективно.

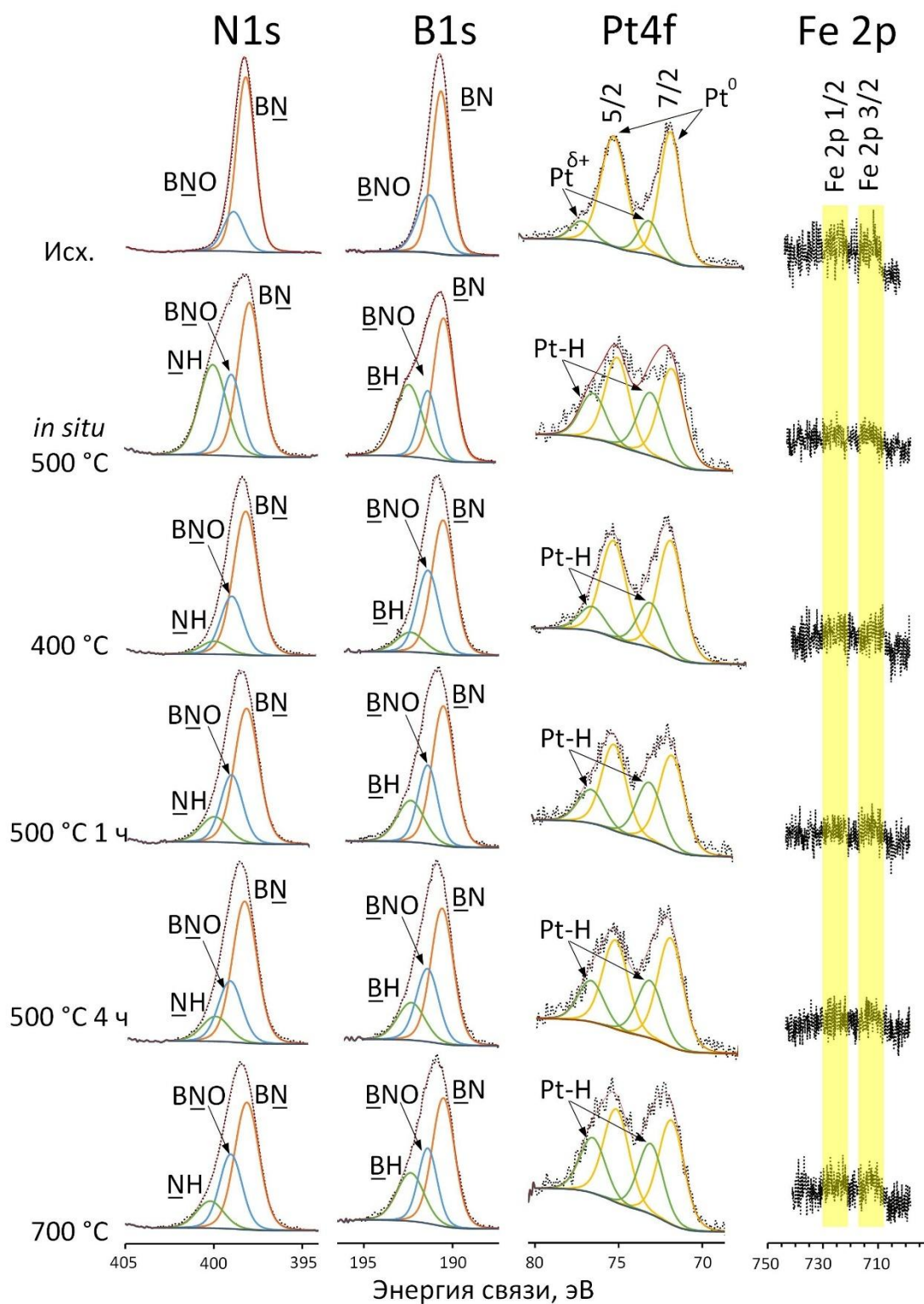


Рисунок 5.4.8 РФЭС высокого разрешения B1s, N1s, Pt4f и Fe2p для исходного образца FePt/BN, отожженного в водороде *in situ* в камере РФЭС спектрометра и после различных режимов отжига в водороде *ex situ*.

В спектре Pt 4f исходного образца наблюдается дублет при 72,0 и 75,3 эВ, соответствующий металлической Pt^0 , с незначительным вкладом $\text{Pt}^{\delta+}$, возможно, от связи

Pt–O. После *in situ* отжига в водороде появляются дополнительные компоненты при 73,3 и 77,0 эВ, отнесённые к связи Pt–H [245]. Отношение площадей пиков Pt–H/Pt⁰ последовательно возрастает с 0,25 при 400 °С до 0,40 при 500 °С и 0,59 при 700 °С, что подтверждает нарастание концентрации адсорбированного водорода на наночастицах FePt с повышением температуры.

Количество связанного водорода может быть оценено по отношению площадей пиков ВН/ВN и NH/NB (Рисунок 5.4.9). После *ex situ* отжига, то есть при контакте образца с воздухом перед измерением, компоненты В–Н и N–Н значительно слабее по сравнению с *in situ* экспериментом. Это свидетельствует о том, что часть водорода высвобождается из структуры h-BN при контакте с воздухом. Однако часть водорода остаётся в структуре h-BN.

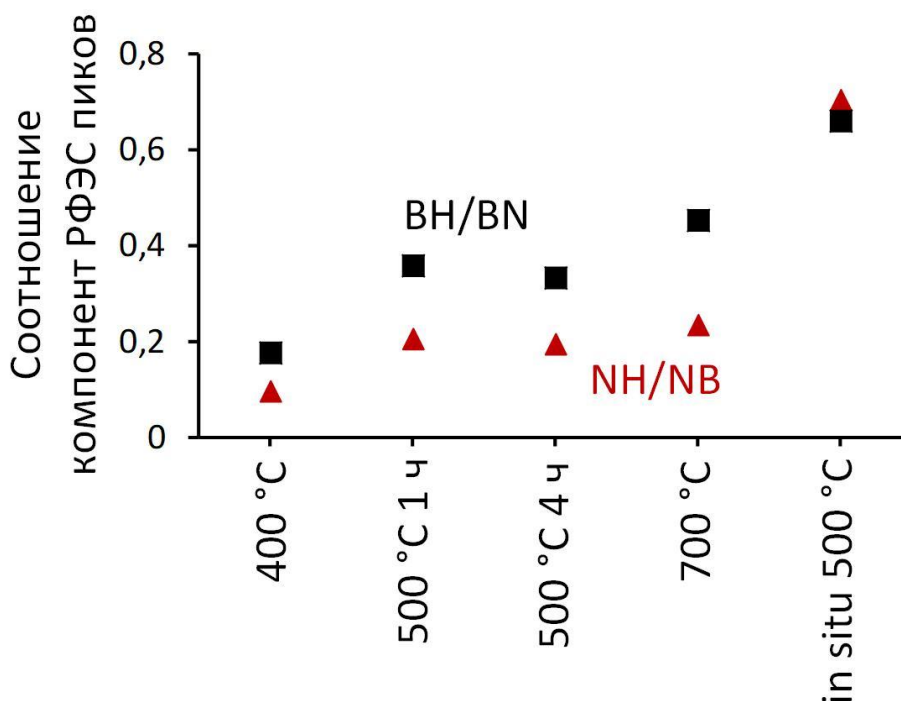


Рисунок 5.4.9 Отношение компонент РФЭС, соответствующих связям ВН, ВN в В1s и NH, NB и N1s для образцов FePt/BN после различных режимов отжига в водороде.

Максимальная интенсивность компонент В–Н и N–Н наблюдается в образце FePt/BN, подвергнутом *in situ* отжигу в водороде при 500 °С. После отжига *ex situ* вклад В–Н и N–Н был менее выражен. Вместе с тем длительность выдержки при 500 °С не оказывает существенного влияния на количество связей В–Н и N–Н. С повышением температуры отношение площадей пиков NH/NB и BH/BN постепенно возрастает от 0,09 и 0,18 (400 °С)

до 0,21 и 0,36 (500 °С) и далее до 0,23 и 0,45 (700 °С) соответственно, что указывает на увеличение количества аккумулированного водорода.

Дополнительно порошок НЧ BN, не содержащий FePt, был отожжён в атмосфере водорода при 700 °С в течение 1 ч с целью установить вклад НЧ FePt в насыщение структуры h-BN водородом. РФЭС спектры этого материала представлены на Рисунке 5.4.10.

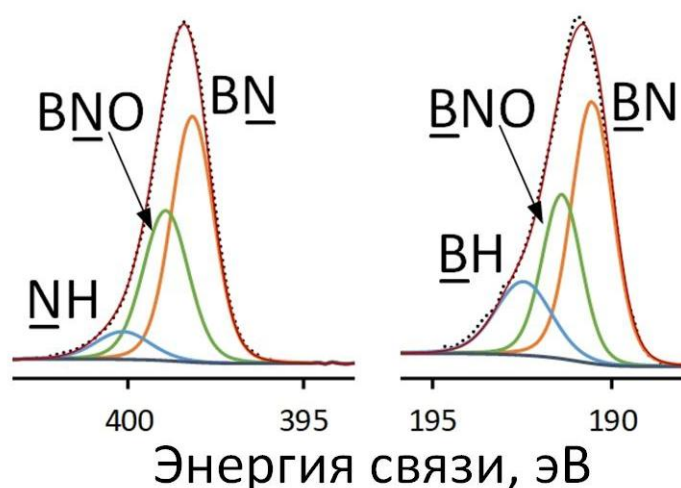


Рисунок 5.4.10 РФЭС спектры высокого разрешения B1s и N1s порошка НЧ BN после отжига в водороде при 700 °С.

Приведенные спектры показывают, что в результате отжига НЧ BN также образуется связь BH и NH. Сравнение значений BH/BN и NH/NB для образцов НЧ BN и FePt/BN после отжига в одинаковых условиях приведено на Рисунке 5.4.11.

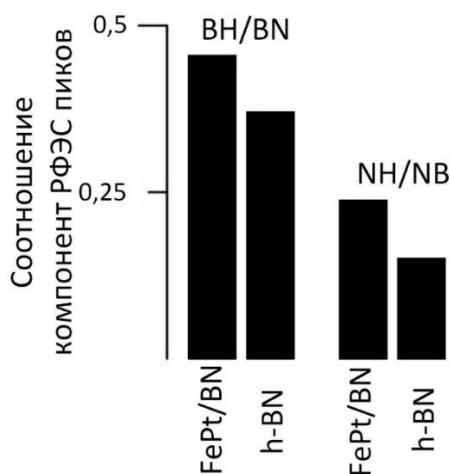


Рисунок 5.4.11 Отношение компонент РФЭС, соответствующих связям BH, BN в B1s и NH, NB и N1s для образцов НЧ BN и FePt/BN после отжига в водороде при 700 °С.

Полученные результаты позволяют заключить, что накопление водорода в h-BN оказывается приблизительно на 20–40 % выше для образца FePt/BN по сравнению с чистым носителем НЧ BN.

Стоит отметить, что в системе FePt/BN переход $A1 \rightarrow L1_0$ реализуется при пониженных температурах. Описанный выше механизм переноса водорода объясняет это снижение: поскольку h-BN непрерывно аккумулирует атомарный водород с поверхности наночастиц FePt, поверхность металла освобождается для адсорбции новых молекул H_2 . Атомарный водород, проникая в объём наночастиц FePt, ускоряет диффузию атомов Fe и Pt, снижая тем самым температурный барьер для перехода в упорядоченную структуру [246]. Тонкие наноленты h-BN, удерживающие наночастицы FePt в малом размере (~2 нм), дополнительно поддерживают этот процесс: с уменьшением размера наночастиц площадь контакта металла с носителем на единицу массы наночастицы возрастает, а вместе с ней возрастает и интенсивность циркуляции водорода в системе.

Сотрудниками Института биохимической физики имени Н. М. Эмануэля проведён расчёт барьеров диффузии атома водорода с поверхности наночастицы FePt через границу раздела в межслоевое пространство h-BN. Полученные барьеры составляют 0,27 и 0,15 эВ, что указывает на возможность лёгкого их преодоления атомарным водородом уже при температурах выше ~70 К. Высвобождение водорода с поверхности FePt в область границы раздела с h-BN термодинамически выгодно: энтальпия перехода из поверхностного в межслоевое положение отрицательна. Таким образом, наночастицы FePt выступают в роли проводников водорода: молекула H_2 диссоциирует на поверхности FePt, атомарный водород адсорбируется на Pt-центрах с энергией около –0,45 эВ/атом, а затем диффундирует в h-BN через границу раздела с малыми барьерами, освобождая поверхность для адсорбции следующих молекул водорода. Ввиду низкой кристалличности нанолентов h-BN можно полагать, что диффузия водорода в них достаточно высока. Известно, что диффузия водорода в слоях h-BN может протекать как в атомарной, так и в молекулярной форме с невысокими барьерами (0,08 и 0,25 эВ соответственно) [247,248]. Низкий энергетический барьер объясняет, почему перенос водорода реализуется уже при умеренных температурах отжига и работает как непрерывный процесс. Освобождение поверхности FePt по мере переноса водорода в носитель поддерживает её способность активировать новые молекулы. Непрерывность этого процесса снижает температуру упорядочения.

5.4.3 Фазовый переход в FePt и магнитные свойства как индикатор химического упорядочения

Косвенным признаком о степени химического упорядочения в НЧ FePt могут служить их магнитные характеристики. Наличие ненулевой коэрцитивной силы (~ 480 Э) у исходного, не отожжённого образца свидетельствует о том, что структура части наночастиц FePt уже сразу после синтеза частично химически упорядочена, хотя сверхструктурные рефлексы, характерные для фазы $L1_0$, становятся чётко различимы только после отжига при 600°C (Рисунок 5.4.12). Известно, что в рамках полиольного синтеза FePt может быть получена частично упорядоченная фаза [249]. Полученный таким образом материал может обладать заметной коэрцитивной силой [250].

Конкурирующие при отжиге процессы: химическое упорядочение, ведущее к росту коэрцитивной силы, и агломерация наночастиц, снижающая её, определяют наличие оптимума: максимальная коэрцитивная сила $H_c \sim 770$ Э достигается при 500°C и выдержке 3 ч, после чего при более длительных выдержках (4 ч) или более высоких температурах (800°C) она снижается до ~ 680 и ~ 390 Э соответственно (Рисунок 5.4.13). Рост H_c с температурой отжига от 400 до 700°C коррелирует с нарастанием доли фазы $L1_0$ по данным РФА, что подтверждает прямую связь между степенью химического упорядочения и магнитными характеристиками системы.

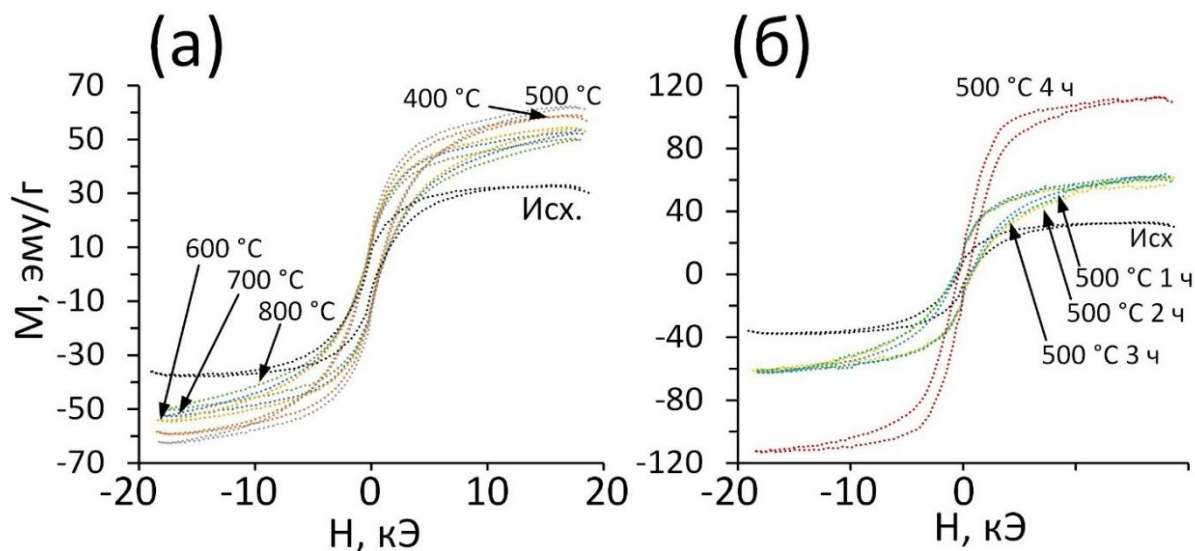


Рисунок 5.4.12 Зависимость остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от условий изохорного (а) и изотермического (б) отжига образцов системы FePt/BN.

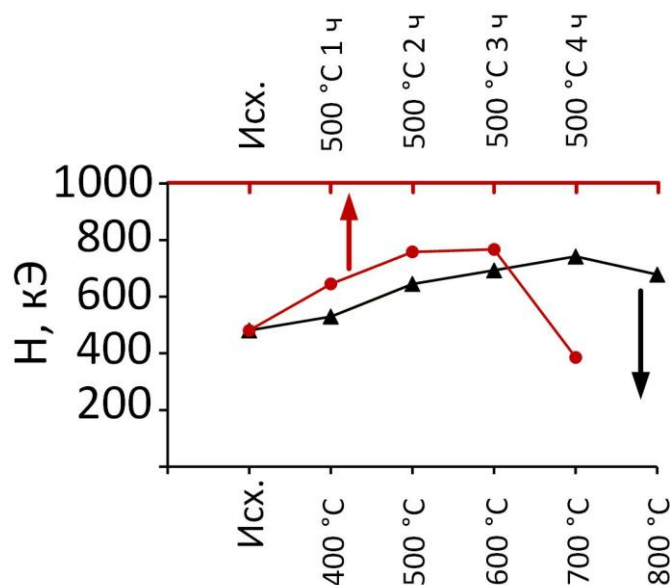


Рисунок 5.4.13 Величина коэрцитивной силы для образцов системы FePt/BN в исходном состоянии и после отжига по различным режимам.

Полученные результаты позволяют объединить наблюдения главы в согласованную картину. Оптимальный режим формирования упорядоченной фазы $L1_0$ при максимальной устойчивости наночастиц FePt к агломерации ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 ч, $H_c \sim 770\text{ Э}$) достигается благодаря носителю: h-BN одновременно ограничивает рост наночастиц и способствует их более активному взаимодействию с водородом, что снижает температуру химического упорядочения. Корреляция коэрцитивной силы с долей упорядоченной фазы делает результаты измерения магнитных характеристик независимым индикатором химического упорядочения. Совпадение оптимума H_c с режимом, обеспечивающим упорядочение при максимальной устойчивости к агломерации, отражает роль носителя в стабилизации и фазовом превращении в НЧ FePt.

Механизм переноса водорода, первоначально предположенный на основании косвенных наблюдений в каталитическом эксперименте, получил прямое подтверждение методом *in situ* РФЭС и количественную оценку в расчёте барьеров диффузии.

Схематически два ключевых взаимодействия между индивидуальной НЧ FePt и подложкой h-BN отображены на Рисунке 5.4.14.

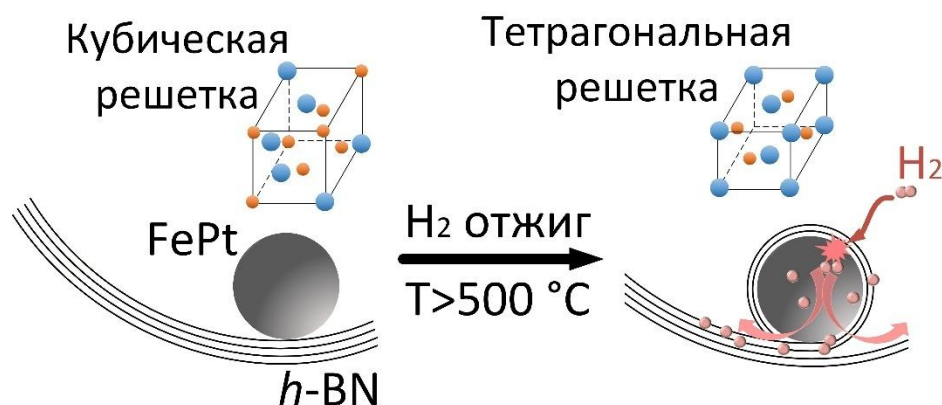


Рисунок 5.4.14 Взаимодействие между НЧ FePt и подложкой h-BN в атмосфере водорода при повышенной температуре.

5.5 Роль h-BN и Pt в формировании и каталитических свойствах промотированных оксидных и биметаллических частиц

Ранее было показано, что НЧ BN являются предпочтительным носителем для наночастиц FePt. Актуальной являлась задача по установлению возможности применения НЧ BN для более широкого круга активных фаз, а именно классической на основе оксида железа, а также оксида железа, промотированного платиной, используя в качестве сравнения биметаллические наночастицы FePt на том же носителе. Такой подход позволяет установить, какую роль играет введение платины в среду синтеза и в каталитических свойствах системы, а также установить, как носитель h-BN влияет на стабильность различных активных фаз при высоких температурах.

В качестве носителя использовали наночастицы BN, полученные плазмохимическим методом. Синтез всех трёх типов активной фазы проводили полиольным методом. Для каждой системы параллельно получали частицы активной фазы без подложки, что давало возможность более явной оценки вклада носителя в каталитические свойства системы.

5.5.1 Влияние платины на морфологию и фазовый состав активной фазы

Электронные изображения типичной микроструктуры катализаторов Fe(Pt)/BN приведены на Рисунке 5.5.1.

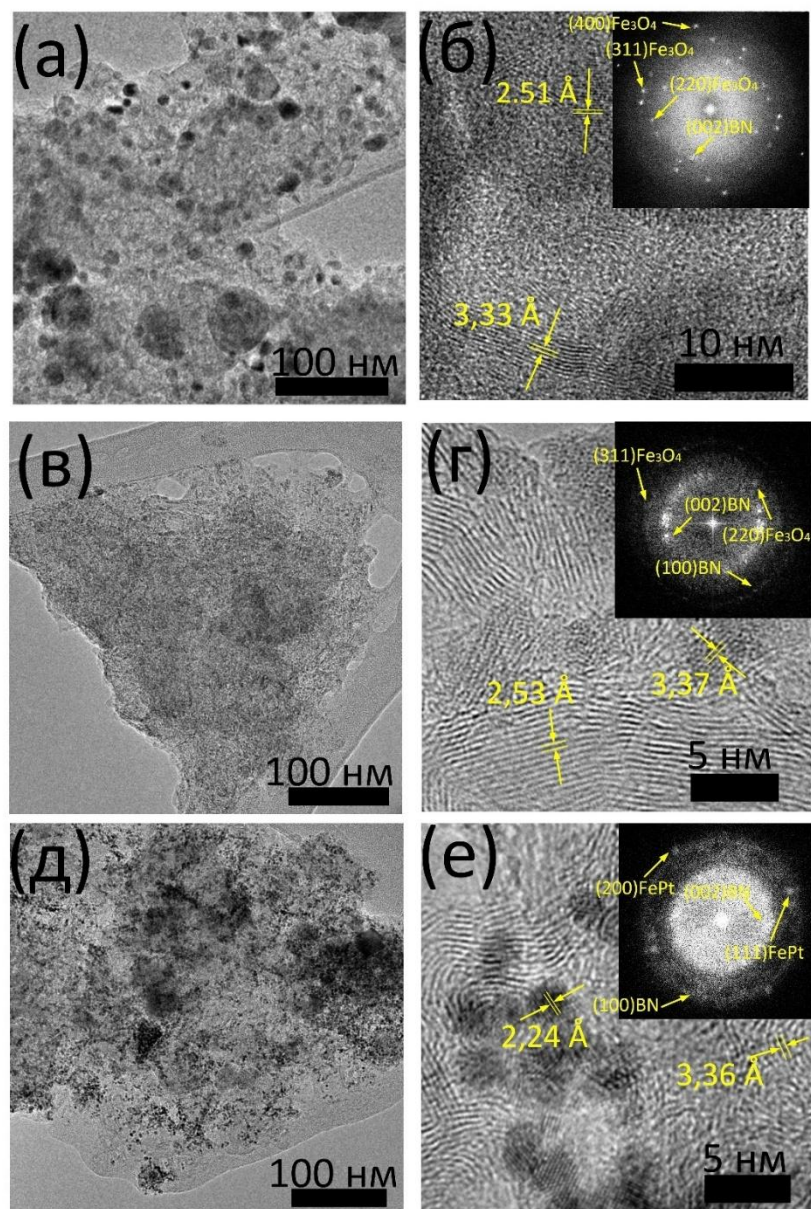


Рисунок 5.5.1 Обзорные ПЭМ изображения (а,в,д) и ПЭМ изображения высокого разрешения (б,г,е) образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ (а,б), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$ (в,г), FePt/BN (д,е).

Энергетические спектры, полученные в результате ЭДС анализа приведены на Рисунке 5.5.2.

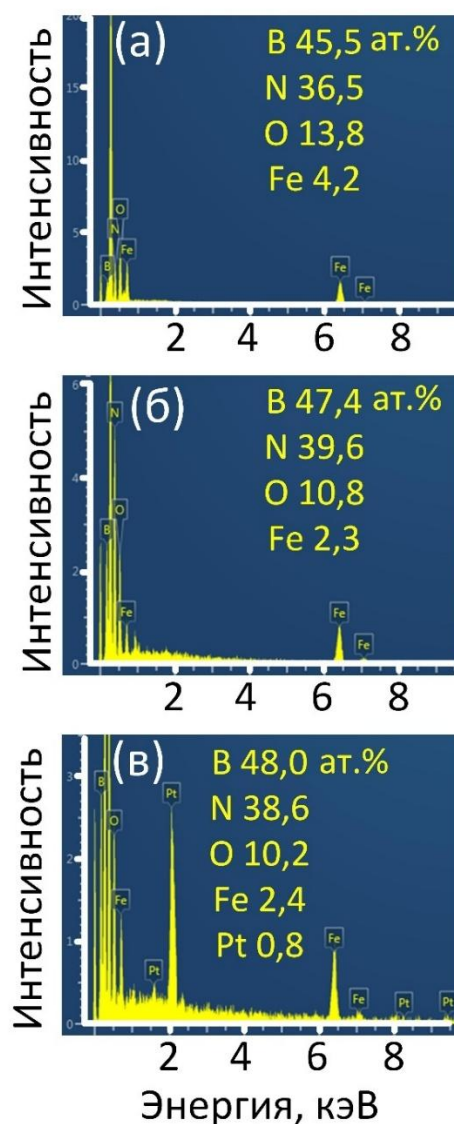


Рисунок 5.5.2 ЭДС спектры образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ (а), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$ (б), FePt/BN (в).

Согласно полученным результатам концентрация железа составляет около 4 ат.% для образца непротированного платиной, 2,3 ат.% для образца протированного платиной. Эта разница вызвана, по всей видимости, значительно большим размером НЧ на основе железа в случае образца без добавок платины. Для образца, содержащего биметаллические НЧ концентрация Fe составляет 2,4 ат.%, а Pt 0,8 ат.%, что указывает на преобладающее соотношение Fe:Pt, равное 3:1. Сферические НЧ активной фазы плотно покрывают поверхность многочисленных изогнутых наноллистов h-BN. Образец $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ содержит значительно большее количество крупных наночастиц (размером до 70 нм) по сравнению с образцами $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$ и FePt/BN .

ПЭМ-изображения высокого разрешения и соответствующие им картины быстрого преобразования Фурье позволяют определить характеристические межплоскостные расстояния элементов структуры во всех материалах. Для образца $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ были

установлены следующие межплоскостные расстояния: 0,333 нм, 0,291 нм, 0,251 нм и 0,205 нм. Данные значения могут быть отнесены к кристаллографическим плоскостям (002) h-BN (0,334 нм), (220) Fe₃O₄ (0,297 нм), (311) Fe₃O₄ (0,253 нм) и (400) Fe₃O₄ (0,209 нм) соответственно. Аналогичные результаты получены для образца Fe₃O₄(Pt)/BN. Иной набор межплоскостных расстояний демонстрирует образец FePt/BN: 0,336 нм, 0,224 нм, 0,194 нм и 0,216 нм, что хорошо согласуется со значениями для плоскостей (002) h-BN (0,334 нм), (111) ГЦК-FePt (0,228 нм), (200) ГЦК-FePt (0,197 нм) и (100) h-BN (0,217 нм). Равномерное распределение НЧ активной фазы подтверждено результатами СПЭМ анализа и построения карт распределения элементов (Рисунок 5.5.3).

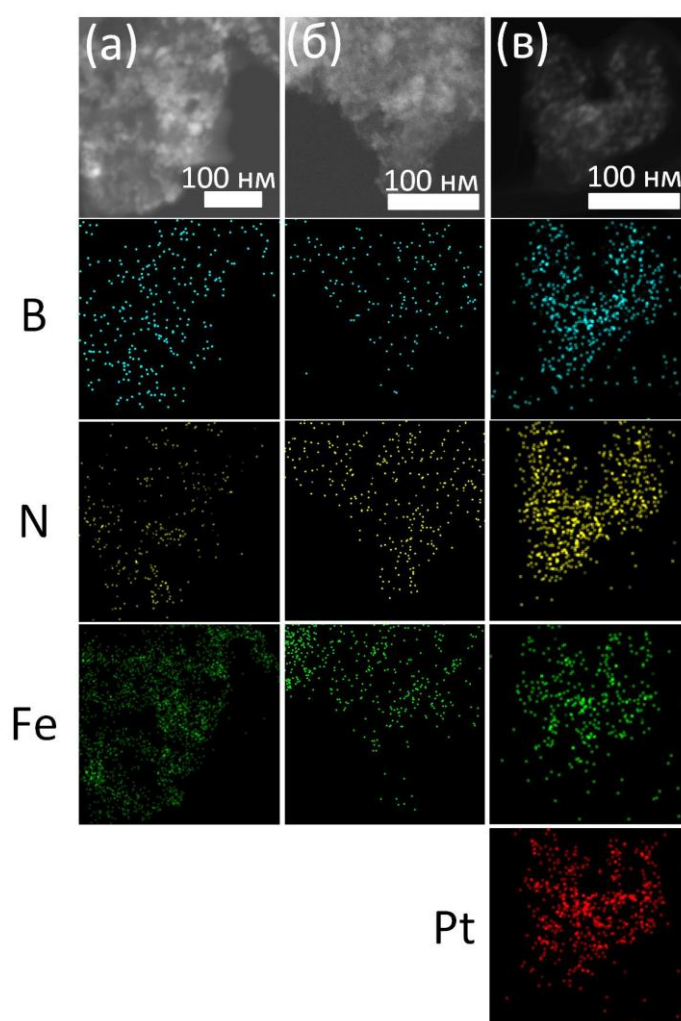


Рисунок 5.5.3 СПЭМ изображения и соответствующие им карты распределения элементов образцов Fe₃O₄/BN (а), Fe₃O₄(Pt)/BN (б), FePt/BN (в).

Рентгенограммы для НЧ активных фаз в отдельно стоящем виде, а также нанесенные на подложку h-BN в исходном состоянии, а также после активации по режиму: 500 °С в течение 8 ч в водороде приведены на Рисунке 5.5.4.

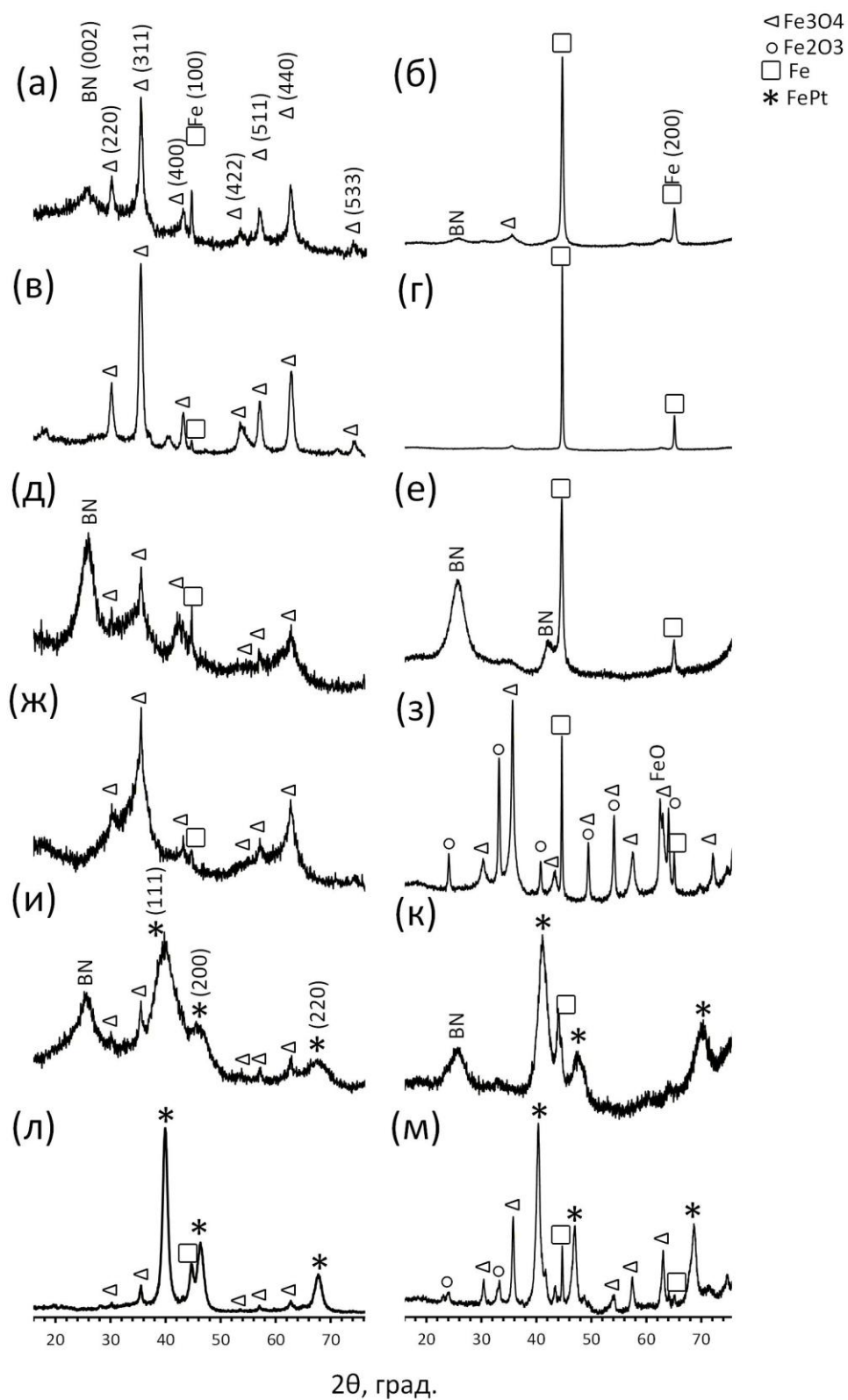


Рисунок 5.5.4 Рентгенограммы образцов Fe₃O₄/BN (а,б), Fe₃O₄ (в,г), Fe₃O₄(Pt)/BN (д,е), Fe₃O₄(Pt) (ж,з), FePt/BN (и,к), FePt (л,м) в исходном состоянии (а,в,д,ж,и,л) и после активации (б,г,е,з,к,м).

Рентгенограммы образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$ свидетельствуют о том, что основными фазами в них являются h-BN и Fe_3O_4 , хотя также присутствует небольшое количество металлического Fe. При введении в реакционную среду малого количества Pt пик Fe_3O_4 становится более широким и менее интенсивным, что указывает на отсутствие в образце крупных наночастиц Fe_3O_4 . Можно предположить, что даже незначительная концентрация Pt в среде обеспечивает формирование большего числа центров зародышеобразования, приводя к образованию НЧ Fe_3O_4 меньшего размера. Основные пики рентгенограмме для FePt/BN принадлежат фазам h-BN и FePt, хотя также наблюдаются слабоинтенсивные пики фазы Fe_3O_4 . Это означает, что в присутствии Pt формирование биметаллических наночастиц доминирует над окислением Fe. Таким образом в рамках одного метода синтеза введение и изменение концентрации платины позволяет получать НЧ активной фазы разной природы на поверхности НЧ BN.

Размер ОКР, вычисленный по формуле Шеррера, составляет 10,8 нм (Fe_3O_4), 8,1 нм ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$), 6,8 нм ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$), 5,2 нм ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$), 7,6 нм (FePt) и 2,9 нм FePt/BN). Во всех случаях подложка h-BN способствует уменьшению размера наночастиц активной фазы. Кроме того, после активации при 500 °С в течение 8 ч размер частиц увеличился только до 5,2 нм в образце FePt/BN и до 12,5 нм в образце FePt, что указывает на стабилизирующую роль подложки h-BN. При этом стабилизирующее действие носителя не зависит от природы активной фазы, оно проявляется одинаково для оксида, промотированного оксида и сплава. Это определяет вклад носителя (стабилизация размера) на этапе синтеза. Следует отметить, что активация не меняет фазовый состав образцов FePt и FePt/BN . В то же время в образцах с НЧ оксида железа после активации металлическое железо становится либо основной фазой, либо ее доля становится сопоставима с долей оксида.

Результаты РФЭС анализа для образцов, содержащий активную фазу в виде НЧ оксида железа, позволили подтвердить, что поверхность, как и объем частиц представлена магнетитом. Спектры Fe 3р были разложены на компоненты Fe^{2+} и Fe^{3+} . Соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} \approx 1:2$ подтверждает стехиометрию магнетита [251]. Сигнал Fe^0 не был обнаружен. Напротив, в образце с биметаллической фазой дополнительно присутствует компонента Fe^0 , однако её интенсивность низка вследствие окисления поверхности наночастиц. Спектр Pt 4f демонстрирует два чётких пика при 74,9 и 71,6 эВ с расщеплением 3,3 эВ, что типично для металлической платины (Рисунок 5.5.5).

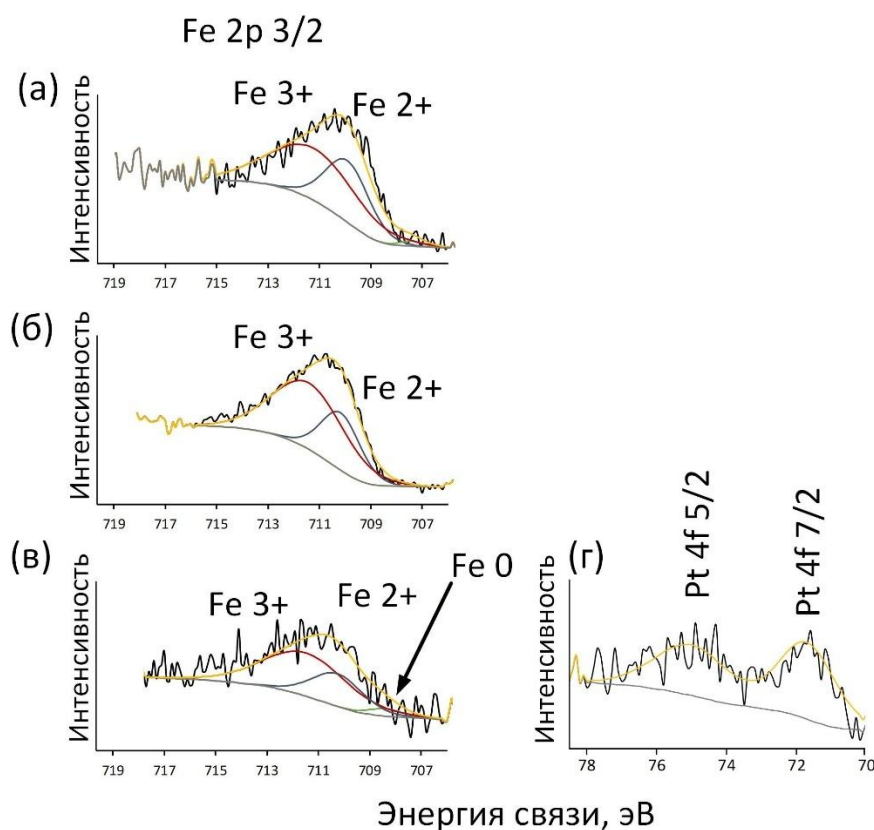


Рисунок 5.5.5 РФЭС спектры высокого разрешения Fe2p (а-в) и Pt4f (г) образцов Fe₃O₄/BN (а), Fe₃O₄(Pt)/BN (б), FePt/BN (в,г).

5.5.2 Термогравиметрический анализ процессов активации

Термогравиметрический анализ в атмосфере водорода позволил установить процессы, протекающие на стадии активации катализатора. Для образцов, содержащих Fe₃O₄, как без носителя, так и нанесённых на h-BN, в диапазоне 220–350 °C наблюдается характерная стадия потери массы, связанная с восстановлением Fe₃O₄ до металлического железа. Эта стадия отсутствует в образце с наночастицами FePt. Скорость восстановления оксида железа водородом зависит от условий процесса, механизма реакции [252] и размера частиц оксида, причём восстановление ускоряется с уменьшением размера [253,254]. Для промотированного платиной образца стадия восстановления протекает интенсивнее вследствие меньшего размера частиц Fe₃O₄ в присутствии Pt. Существенно, что при изотермической выдержке при 500 °C кривая ТГА выходит на плато через ~55 мин для промотированного образца и через ~100 мин для непромотированного, что свидетельствует о полном завершении восстановления. Образец с биметаллической активной фазой демонстрирует медленный постепенный прирост массы при изотермической выдержке, что согласуется с хемосорбцией водорода на биметаллической поверхности (Рисунок 5.5.6) Различие в скорости восстановления активной фазы (вдвое быстрее при добавлении Pt)

имеет прямое следствие для каталитических свойств материала и режима его активации. Более полное восстановление оксида на стадии активации формирует активную фазу с большей долей металлического железа. Тем самым платина влияет на каталитические свойства не только через химический состав и дисперсность частиц активной фазы, но и через кинетику её активации.

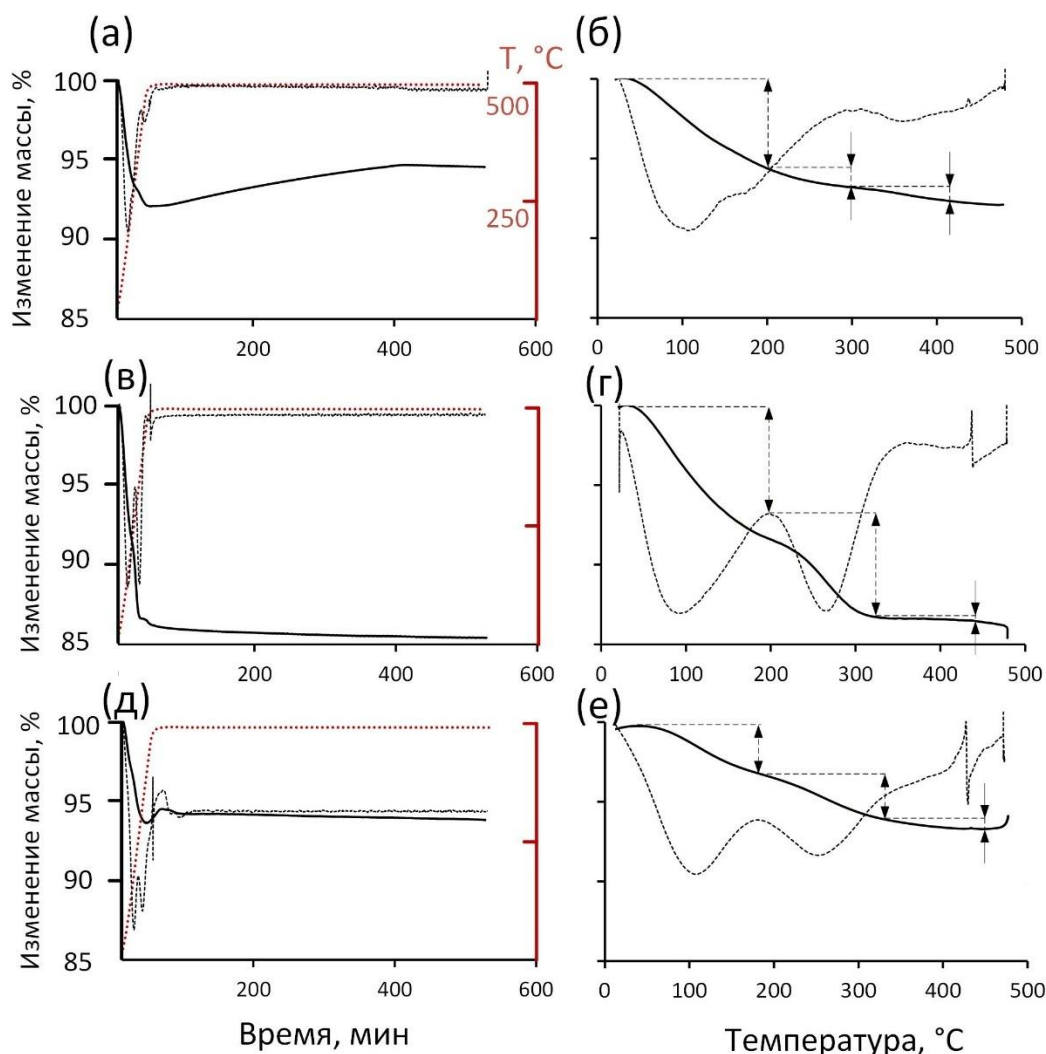


Рисунок 5.5.6 Полные ТГА кривые (а,в,д), а также ТГА кривые в первые 60 мин проведения эксперимента (б,г,е) для образцов НЧ Fe_3O_4 (а,б), $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$ (в,г), FePt (д,е).

5.5.3 Механизм стабилизации наночастиц FePt наночастицами h-BN по данным *in situ* ПЭМ

Для изучения роли носителя h-BN в стабилизации биметаллической активной фазы при высоких температурах был проведён эксперимент *in situ* ПЭМ с нагревом образца непосредственно в колонне электронного микроскопа. Исходный образец содержит наночастицы FePt размером 1–2 нм, равномерно распределённые по наночастицам h-BN . При

нагреве до 400 °С начинается спекание наночастиц FePt и уширение их распределения по размерам. При дальнейшем повышении температуры до 700 °С спекание ускоряется, однако большая часть наночастиц сохраняет размер менее 10 нм. При 900 °С в течение 15 мин материал достигает структурно стабильного состояния: коагуляции близко расположенных наночастиц FePt не наблюдается (Рисунок 5.5.7).

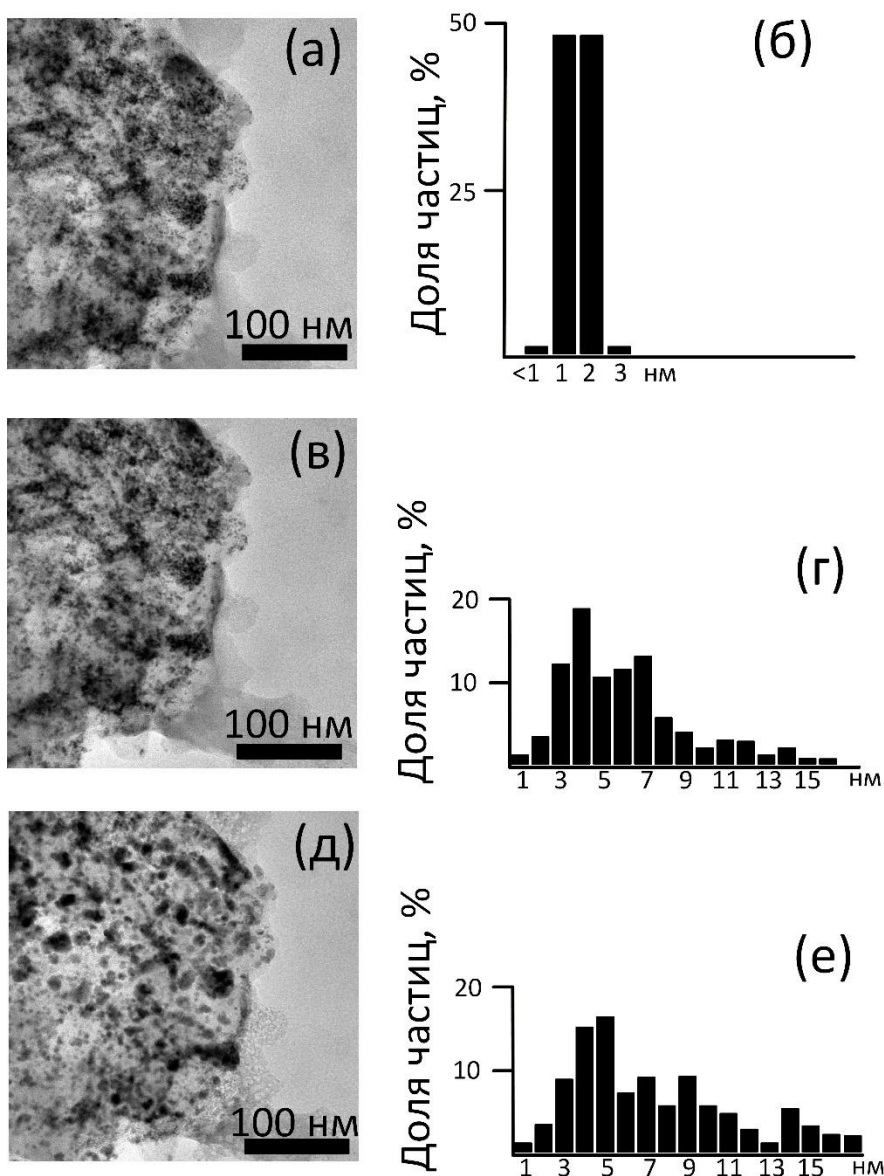


Рисунок 5.5.7 ПЭМ изображения (а,в,д) и соответствующие им распределения НЧ FePt по размерам образца FePt/BN, нагретого in situ в колонне ПЭМ до температур 400 °С (а), 700 °С (в) и 900 °С (д).

По результатам анализа ПЭМ-изображений высокого разрешения многие наночастицы FePt окружены тонким слоем h-BN толщиной несколько атомных плоскостей (Рисунок 5.5.8).

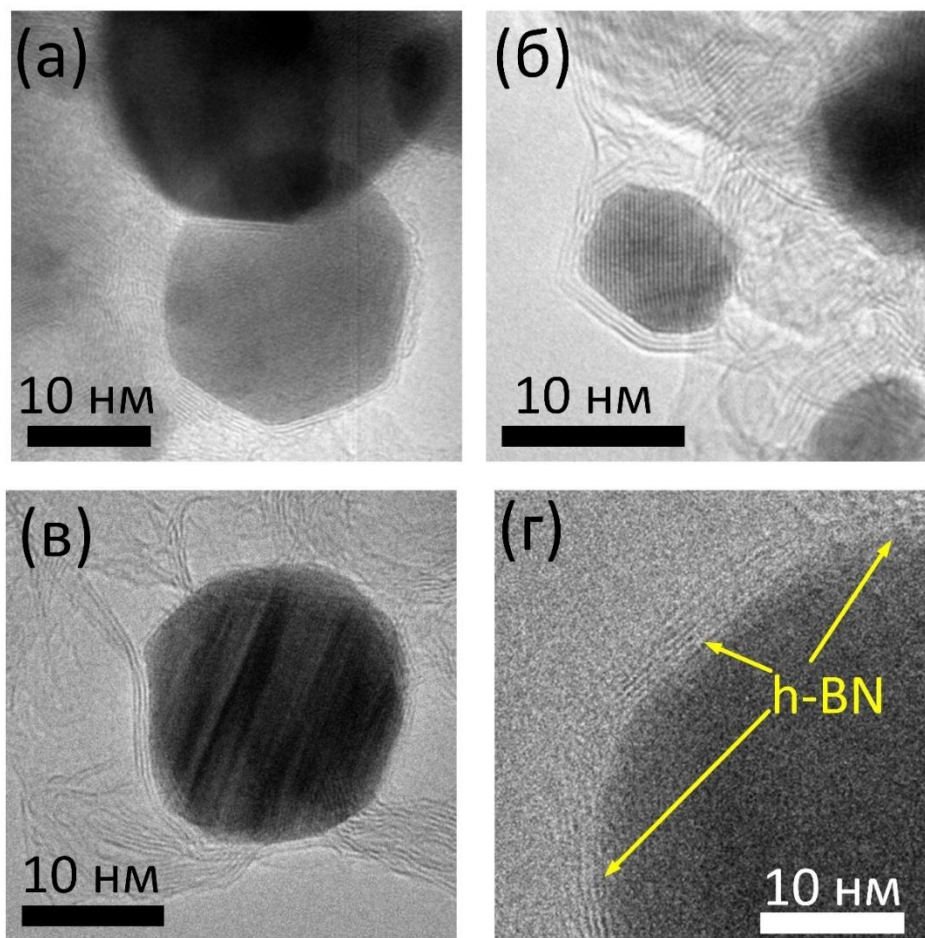


Рисунок 5.5.8 ПЭМ изображения высокого разрешения образца FePt/BN после in situ нагрева в колонне ПЭМ, иллюстрирующие формирование структур типа «ядро-оболочка».

Это указывает на образование в процессе нагрева частиц со структурой «ядро-оболочка» (FePt@BN), что препятствует их дальнейшему спеканию. Процесс спекания сопровождается миграцией наночастиц по поверхности носителя. В таком случае тонкие наноллисты h-BN, способны легко оборачиваться вокруг наночастиц FePt по мере их перемещения вдоль поверхности. Вследствие минимизации поверхностной энергии формирующаяся при спекании более крупная наночастица сохраняет сферическую форму и оказывается заключённой в оболочку из тонкого слоя h-BN.

Механизм оборачивания изогнутыми наноллистами, наблюдаемый в данном случае для НЧ FePt, тот же, что установлен для этой системы ранее (раздел 5.4): наноллисты h-BN оборачивают мигрирующую частицу, формируя оболочку FePt@BN и ограничивая спекание. Прямой нагрев в колонне микроскопа до 900 °C создает более жесткие условия отжига, значительно превышающие по температуре условия каталитических испытаний. В таком режиме стабилизация отдельных наиболее мелких НЧ FePt затруднена. НЧ

подвержены спеканию до некоторой степени. Это позволяет выявить ограничения механизма. Однако формирование оболочек наблюдается и для этих укрупнившихся частиц, что препятствует их дальнейшему росту. При выдержке 15 мин при 900 °C структура стабилизируется, и дальнейшего заметного роста не наблюдается даже для близко расположенных наночастиц. Можно предположить, что для заданного соотношения активной фазы и носителя и заданной температуры существует уровень дисперсности, на котором агломерация прекращается. Этот уровень определяется конкуренцией миграции наночастиц и формированием вокруг них оболочек. Воспроизводимость этого поведения в эксперименте с *in situ* нагревом, указывает на то, что стабилизация через формирование оболочки FePt@BN является собственным свойством системы и не определяется реакционной средой. Именно оно лежит в основе стабильности FePt/BN в рассмотренных процессах.

Также важно отметить, что стабилизирующая способность НЧ BN существенно зависит от концентрации НЧ FePt на носителе. Сопоставление настоящего раздела с результатами отжига FePt/BN в водороде (раздел 5.4) позволяет связать удельную поверхность носителя, концентрацию активной фазы и температуру обработки. В разделе 5.4 НЧ FePt при эквиатомном составе и содержании металла порядка 0,6 ат.% на носителе с удельной поверхностью около 300 м²/г сохраняют размер 2,5–3 нм даже после отжига при 800 °C, тогда как в настоящем разделе при содержании металла около 3 ат.% на носителе с удельной поверхностью около 200 м²/г частицы укрупняются до 5–7 нм уже при 700–900 °C. Более высокая температура в первом случае не приводит к большему укрупнению, поскольку определяющей оказывается поверхностная плотность активной фазы, отношение содержания металла к удельной поверхности носителя.

При низкой поверхностной плотности наночастицы FePt разнесены по поверхности, среднее расстояние между ними велико, и миграция, необходимая для коалесценции, затруднена и в меньшей степени зависит от температуры. При высокой плотности частицы расположены близко, и спекание протекает интенсивнее. Тем самым влияние носителя на стабильность НЧ активной фазы зависит от следующих факторов: величины удельной поверхности и от связанной с ней поверхностной плотности частиц при данном содержании металла. При умеренной загрузке НЧ активной фазы сохраняют малый размер, а стабилизирующая роль носителя проявляется наиболее полно.

5.5.4 Реакционная способность и роль носителя h-BN

Каталитические испытания проводили при давлении 20 атм в диапазоне температур 220–380 °C. Наиболее высокая скорость реакции гидрирования CO₂ достигнута для системы

с биметаллической активной фазой на носителе h-BN: 918,64 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ в пересчёте на массу катализатора. Остальные системы существенно уступают ей по скорости, которая убывает в ряду: 246,72 ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$ без носителя), 160,29 (FePt без носителя), 152,88 (Fe_3O_4 без носителя), 110,2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$) и 64,47 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$). Сопоставление гетероструктурных материалов с соответствующими частицами без носителей выявляет двоякую роль h-BN. Для оксидных активных фаз абсолютная скорость на носителе оказывается ниже, чем у частиц без носителя ($152,88 \rightarrow 64,47$ для Fe_3O_4 и $246,72 \rightarrow 110,2$ моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ для $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$), что объясняется существенно меньшим содержанием активной фазы на поверхности h-BN. Напротив, для биметаллической фазы носитель играет определяющую роль: скорость для FePt/BN примерно в пять раз превышает таковую для FePt без носителя (918,64 против 160,29 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), поскольку НЧ FePt без носителя подвержены спеканию, а изогнутые наноллисты h-BN препятствуют агрегации НЧ FePt при температурах выше 500 °С (Рисунок 5.5.9).

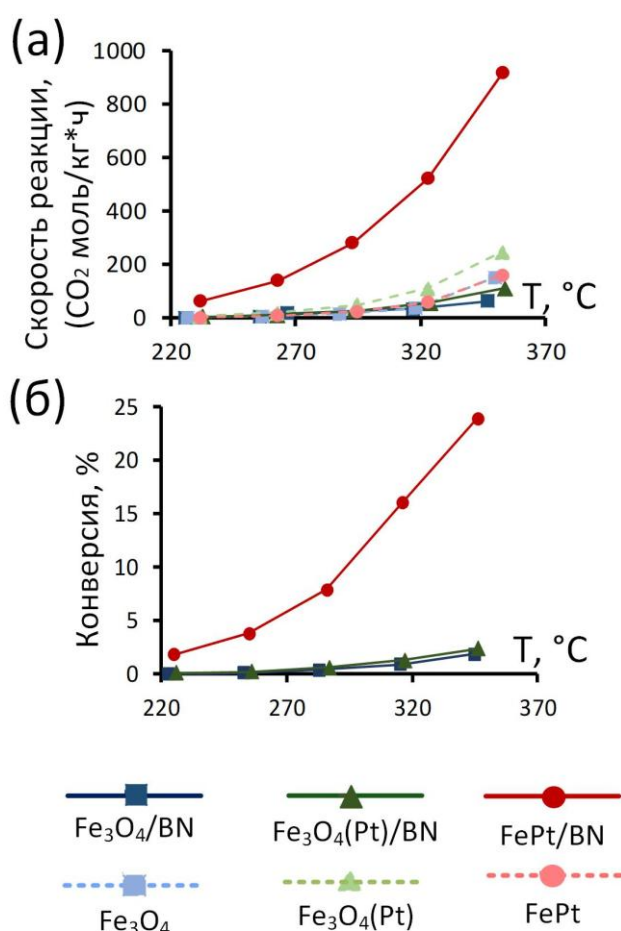


Рисунок 5.5.9 Зависимость скорости реакции (а) и конверсии (б) CO_2 от температуры испытаний для образцов НЧ Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$, FePt в отдельно стояще виде и на подложке НЧ BN.

Для образцов с оксидной и промотированной платиной активными фазами абсолютные скорости реакции ниже, чем у соответствующих частиц без носителей, однако это объясняется существенно меньшим содержанием каталитически активного компонента на носителе h-BN. При пересчёте на единицу удельной поверхности активного компонента промотированная платиной система превосходит непромотированную по TOF в 1,47 раза ($0,94 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ против $0,64 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), что связано с большим числом наночастиц меньшего размера на единицу площади носителя в присутствии Pt. При этом для биметаллической фазы носитель играет критическую роль: скорость реакции для FePt на h-BN в пять раз превышает таковую для наночастиц FePt без носителей. Величина TOF для FePt/BN составляет $9,54 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Это обусловлено тем, что наноллисты h-BN с характерной изогнутой морфологией значительно снижают склонность наночастиц FePt к агломерации при температурах выше 500 °С, что и было продемонстрировано экспериментом *in situ* ПЭМ. При 345 °С конверсия CO₂ для биметаллической системы составила 25 %, тогда как для промотированной платиной системы на основе оксида железа 2,4 % и для непромотированной 1,9 %. Таким образом, переход от активной фазы на основе оксида железа к биметаллической фазе FePt при использовании оптимального носителя увеличивает конверсию CO₂ более чем на порядок. При этом более высокая каталитическая активность промотированного образца Fe₃O₄(Pt)/BN по сравнению с Fe₃O₄/BN связана с более полным восстановлением оксида в мелких частицах на стадии активации. Восстановленные частицы характеризуются большим количеством электронов доступных на 3d-орбитали, что способствует более эффективной активации адсорбированный водород, тогда как оксиды железа с более высокой степенью окисления характеризуются более медленным окислительно-восстановительным механизмом [255].

5.5.5 Селективность по СО и углеводородам в гидрировании СО₂

Все исследованные образцы демонстрируют высокую селективность по СО, что указывает на протекание реакции преимущественно по механизму обратной реакции водяного газа [256]. Система с биметаллической активной фазой показывает практически стопроцентную селективность по СО на протяжении всего температурного диапазона (Рисунок 5.5.10). Системы на основе оксида железа, несмотря на более низкую конверсию СО₂, характеризуются заметно большей долей углеводородных продуктов: метана, а также небольшого количества C₂/C₃-продуктов. Таким образом, системы на основе оксида железа более перспективны для получения углеводородов, тогда как биметаллическая система оптимальна для r-WGS с высокой конверсией СО₂ и основным продуктом СО.

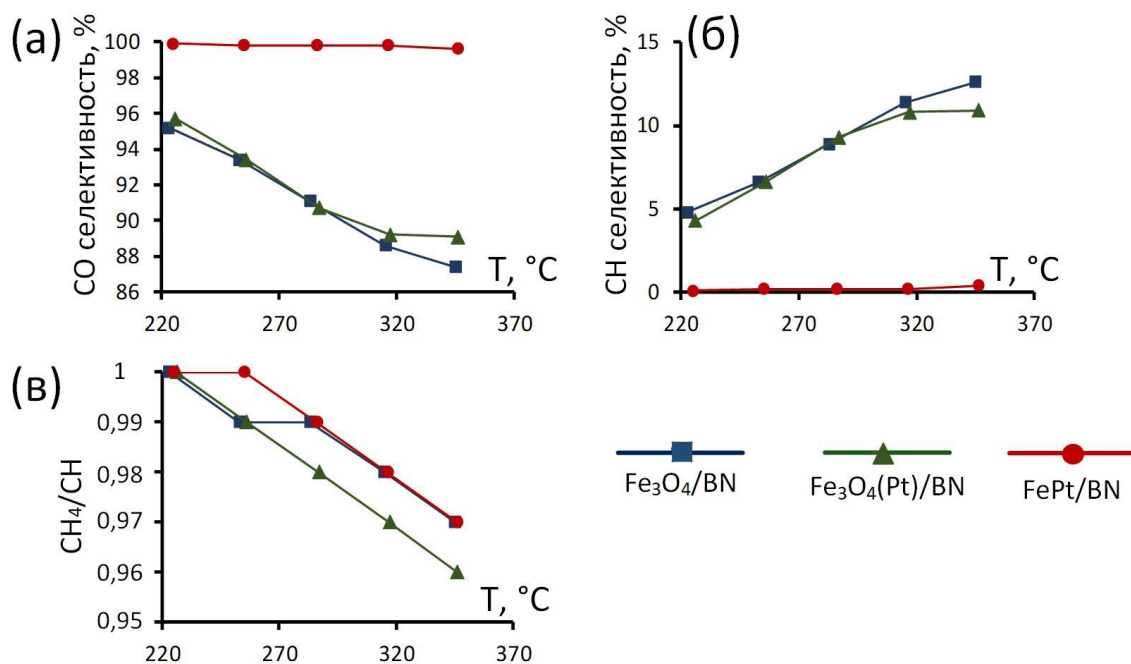


Рисунок 5.5.10 Зависимость селективности по СО и углеводородам, а также отношение их долей в продуктах реакции от температуры проведения испытаний для образцов НЧ Fe₃O₄, Fe₃O₄(Pt), FePt на подложке НЧ BN.

Высокую селективность по СО биметаллической системы можно объяснить положением d-зоны: введение Pt снижает центр d-зоны по сравнению с чистым железом, что ускоряет r-WGS [257]. Кроме того, на поверхности наночастиц FePt доступно большое число центров для диссоциации H₂ с участием Pt, тогда как центров для дальнейшего гидрирования СО до метана и более тяжёлых углеводородов значительно меньше по сравнению с системами на основе оксида железа. Прямое превращение CO₂ → СО является первым и самым быстрым этапом гидрирования. Последующие стадии образования метана и более тяжёлых углеводородов значительно медленнее, и в системе FePt/BN продукт первой стадии десорбируется с катализатора прежде, чем успевает участвовать в дальнейших этапах гидрирования. Таким образом, учитывая установленную роль носителя, можно отметить, что селективность катализатора значительно зависит от состава активной фазы, а его стабильность от свойств носителя и его взаимодействия с частицами активной фазы.

Для оценки положения разработанных гетероструктурных материалов Fe(Pt)/BN среди известных катализаторов гидрирования СО₂ было проведено сопоставление их конверсии, селективности и производительности с литературными данными для систем на основе железа и платины различного состава и способа получения (Таблица 5.5.1).

Сравнение проводили для близких условий испытаний (давление 1–5 МПа, температура 250–400 °С, соотношение H₂:CO₂ от 2:1 до 5:1), что позволяет корректно сопоставлять как активность, так и селективность материалов.

Таблица 5.5.1 Сопоставление конверсии CO₂, селективности и производительности гетероструктур Fe(Pt)/BN с литературными данными для катализаторов гидрирования CO₂.

Катализатор	Метод получения	Условия испытания	Конв. CO ₂ , %	Селект. CO, %	Селект. CH ₄ , %	Производ., моль CO ₂ ·г ⁻¹ ·ч ⁻¹
Fe ₃ O ₄ /BN (наст. работа)	полиольный синтез	2 МПа; 350 °С; H ₂ :CO ₂ = 2:1	1,9	88,6	11,4	6,4·10 ⁻²
Fe ₃ O ₄ (Pt)/BN (наст. работа)	полиольный синтез	2 МПа; 350 °С; H ₂ :CO ₂ = 2:1	2,4	89,2	10,8	11,0·10 ⁻²
FePt/BN (наст. работа)	полиольный синтез	2 МПа; 350 °С; H ₂ :CO ₂ = 2:1	25	99,8	0,2	91,8·10 ⁻²
CuFeO ₂ [258]	гидротермальный	1 МПа; 300 °С; H ₂ :CO ₂ = 3:1	17,3	31,7	68,3	3,5·10 ⁻³
Fe–Zn–Zr@HZSM-5 [259]	капсулирование	5 МПа; 340 °С; H ₂ :CO ₂ = 3:1	14,9	38,6	61,4	5,0·10 ⁻³
K–Fe/mZrO ₂ [260]	сольвотермальный	2 МПа; 340 °С; H ₂ :CO ₂ = 4:1	23	12,0	88,0	2,5·10 ⁻³
Cs–Fe/Al ₂ O ₃ [261]	последоват. пропитка	0,1 МПа; 400 °С; H ₂ :CO ₂ = 4:1	33,5	85,0	15,0	3,6·10 ⁻²

Таблица 5.5.1 продолжение.

Катализатор	Метод получения	Условия испытания	Конв. CO ₂ , %	Селект. CO, %	Селект. CH, %	Производ., моль CO ₂ ·г ⁻¹ ·ч ⁻¹
Fe–Cu–K/TiO ₂ [262]	пропитка	1,1 МПа; 300 °С; H ₂ :CO ₂ = 75:24	24,4	35,0	65,0	9,1·10 ⁻³
Fe–Cu–K/La–TiO ₂ [263]	пропитка	1,1 МПа; 300 °С; H ₂ :CO ₂ = 75:24	19,9	49,0	51,0	7,5·10 ⁻³
Fe–K/C [264]	тройная пропитка	2 МПа; 350 °С; H ₂ :CO ₂ = 2:1	24	40,0	60,0	5,7·10 ⁻³
Fe–K/La–Al ₂ O ₃ [265]	пропитка	1 МПа; 300 °С; H ₂ :CO ₂ = 73:24	24,5	37,5	62,5	5,3·10 ⁻³
Pt/CeO ₂ [266]	пропитка	0,1 МПа; 250 °С; H ₂ :CO ₂ = 62,5:5	33	100,0	0,0	3,5·10 ⁻²
Pt/UIO-66 [267]	сольвотермальный	0,1 МПа; 300 °С; H ₂ :CO ₂ = 5,2:1	32	77,0	23,0	1,1·10 ⁻²

Сопоставление показывает, что гетероструктурные материалы Fe₃O₄/BN обеспечивают производительность ($6,4 \cdot 10^{-2}$ моль CO₂·г⁻¹·ч⁻¹), сопоставимую с другими гетерогенными катализаторами на основе железа и его соединений, а при промотировании платиной (Fe₃O₄(Pt)/BN) она возрастает почти вдвое. Биметаллические гетероструктуры FePt/BN по производительности ($91,8 \cdot 10^{-2}$ моль CO₂·г⁻¹·ч⁻¹) превосходят все приведённые в сопоставлении материалы, включая катализаторы, основанные исключительно на благородных металлах (Pt/CeO₂, Pt/UIO-66), при практически стопроцентной селективности по СО (99,8 %). Превосходство FePt/BN над катализаторами на чистых благородных металлах при сопоставимой или меньшей загрузке металла подтверждает практическую сторону основного вывода: замена части благородного металла железом в составе биметаллической фазы при стабилизации носителем позволяет достичь высокой производительности. Таким образом, переход от активной фазы на основе оксида железа к биметаллической FePt на носителе h-BN обеспечивает одновременно наибольшую производительность и наивысшую селективность по СО в рамках рассмотренного ряда катализаторов гидрирования СО₂.

Сопоставление трёх активных фаз на одном и том же носителе показало, что платина выполняет несколько функций. В среде синтеза она увеличивает число центров

зародышеобразования, уменьшая средний размер и сужая распределение наночастиц по размерам, а при достаточном содержании полностью подавляет окисление железа, приводя к формированию активной фазы в виде биметаллических наночастиц. В каталитического процесса платина обеспечивает диссоциацию H_2 и смещает селективность к CO. Носитель h-BN оказался эффективным для всех трёх типов активной фазы. Однако именно в случае наночастиц FePt вклад подложки оказывается наибольшим и достигается пятикратное увеличение скорости реакции по сравнению с частицами без носителей. Схематически механизм стабилизации нескольких агломерировавших НЧ FePt и подложкой h-BN отображен на Рисунке 5.5.11.

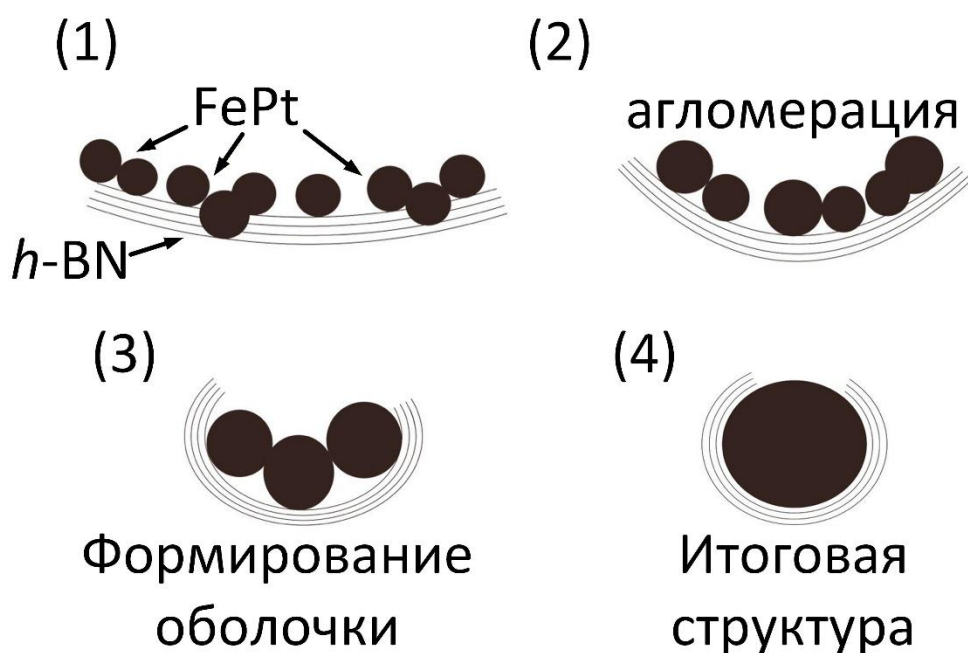


Рисунок 5.5.11 Схема стабилизации агломерации НЧ FePt тонкими слоями h-BN.

Заключение по главе

Разработана методика полиольного синтеза биметаллических наночастиц FePt на поверхности НЧ BN с контролируемым молярным соотношением Fe:Pt. Установлена нелинейная зависимость результирующего соотношения Fe:Pt от загрузочного: в области Fe:Pt менее 0,5 она линейна, тогда как для итоговых соотношений 1:1 и 3:1 требуется значительный избыток прекурсора железа (исходные соотношения 9:1 и 19:1). Подход обеспечивает синтез гетероструктурных материалов заданного состава в диапазоне Fe:Pt от 1:3 до 3:1 при сохранении размера, морфологии и равномерности распределения активной фазы. При этом во всех случаях пористость и удельная поверхность гетерогенного материала зависит преимущественно от свойств носителя.

При сравнении МЧ BN и НЧ BN, полученных высокоэнергетическим шаровым размолотом, при отжиге на воздухе (900 °C) было установлено принципиальное различие в скорости и глубине окисления частиц, обусловленное разницей удельной поверхности (~38 и ~305 м²/г) и исходной плотности дефектов. Микрочастицы продемонстрировали устойчивость к окислению: h-BN остаётся основной фазой даже после 5 ч отжига, а основными дефектами, которые формируются в данном случае, являются канавки и поры, растущие от краёв к центру. Наночастицы в ходе отжига в течение 60 мин практически полностью переходят в В₂О₃ с инкапсуляцией неокисленных участков h-BN. По данным РФЭС в микрочастицах оксид бора образуется преимущественно при прямом разрыве связей В–N, а в наночастицах при разрыве как В–N, так и более устойчивых оксинитридных связей В–N–O.

Установлено, что дефектная структура носителя определяет распределение и характер агломерации НЧ FePt: на неокисленных носителях обоих типов агломерация сохраняет сферическую морфологию, тогда как на окисленных наночастицы FePt приобретают вытянутую форму вследствие захвата в линейные дефекты и на краях пор. Наилучшую стабилизацию обеспечивают НЧ BN после размолота без окислительного отжига.

Результаты систематического сравнения FePt/BN на МЧ и НЧ BN в гидрировании СО₂ (20 атм) позволили установить более высокую конверсию и стабильность в случае носителя в форме наночастиц. При этом основным продуктом является СО (по механизму обратной реакции водяного газа). Биметаллические наночастицы позволяют достичь гораздо более высокой конверсии СО₂ по сравнению с наночастицами оксида железа (Fe₃O₄/BN, Fe₃O₄(Pt)/BN). Наблюдается рост конверсии более чем на порядок (свыше 25%), однако активная фаза на основе наночастиц железа позволяет достичь большей селективности по углеводородам.

Впервые обнаружен механизм стабилизации наночастиц FePt тонкими слоями h-BN: изогнутые наноллисты оборачиваются вокруг частиц активной фазы, формируя незамкнутые оболочки FePt@BN. По данным просвечивающей электронной микроскопии и наблюдений *in situ* при нагреве такие оболочки образуются как вокруг отдельных наночастиц FePt, сохраняя их малый размер, так и вокруг укрупняющихся при более высоких (до 900 °C) температурах частиц и их агломератов, препятствуя дальнейшему спеканию. Расслаивание наночастиц носителя h-BN при формировании оболочки вокруг FePt, возможно, ввиду более высокой адгезии наночастицы к h-BN по сравнению с межслоевым взаимодействием в структуре носителя. Возможность стабилизации исходной структуры FePt при помощи этого механизма объясняет пятикратное превышение скорости гидрирования СО₂ для FePt/BN (свыше 900 моль СО₂·кг⁻¹·ч⁻¹) по сравнению с наночастицами FePt без носителя.

Систематическое варьирование параметров отжига FePt/BN в водороде (400–800 °C) позволило установить условия (500 °C, 3 ч) формирования упорядоченной фазы L1₀ при максимальной устойчивости НЧ FePt к агломерации. Впервые экспериментально подтверждён механизм переноса водорода с активной фазы в структуру носителя: методом *in situ* РФЭС зафиксированы компоненты В–Н и N–Н, интенсивность которых нарастает с температурой и на 20–40 % выше в присутствии НЧ FePt. Носитель h-BN функционирует как резервуар водорода, а НЧ FePt – как центры его диссоциации и переноса, что способствует снижению температуры перехода A1 → L1₀. В случае формирования более крупных НЧ FePt на поверхности МЧ BN формирование химически упорядоченной структуры способствует росту каталитических свойств материала (конверсии и селективности по углеводородам) за счет образования Fe-терминированных граней. В результате этого при длительных испытаниях материал демонстрирует монотонно возрастающую конверсию (от 13,5 до 18%). Данный эффект не проявляется для НЧ FePt на поверхности НЧ BN, ввиду высоко стабилизирующей способности последних, в результате чего свойства остаются стабильно высокими в ходе всего периода длительных испытаний (конверсия ~21%).

Результаты глав 3–5 показывают, что универсальность h-BN как носителя распространяется и на восстановительный каталитический процесс, реакцию гидрирования CO₂: для активных фаз в форме биметаллических (FePt) и оксидных (Fe₃O₄) частиц носитель позволяет контролировать дисперсность, фазовый состав и селективность по продуктам реакции. Далее будут рассмотрены процессы взаимодействия h-BN с другими типами активных фаз в гидрировании CO₂.

Глава 6. Активные фазы различной природы на h-BN: синтез, структура и гидрирование CO₂

Постановка задачи

В рамках данной главы рассмотрен широкий ряд активных фаз, различающихся и по природе, и по способу получения, с целью продемонстрировать возможность применения h-BN как их носителя в реакции гидрирования CO₂.

Рассматривается система Fe/BN, в которой шаровой размол используется как способ одновременного формирования и дефектной структуры носителя, и активной фазы на основе железа. Рассмотрена схема синтеза, где наночастицы на основе железа формируются через этап формирования промежуточного материала со слоистой структурой – ферригидрита, тесно контактирующего с наночастицами h-BN. Исследуется возможность регулирования зародышеобразования наночастиц Fe малыми добавками серебра, выступающего в роли центров зародышеобразования. Далее рассматриваются одноатомные катализаторы Fe/BN, в которых железо присутствует на поверхности носителя в виде изолированных атомов. После этого рассмотрены однокомпонентные системы на основе Pt и Au. Завершает главу исследование, посвящённое многокомпонентной активной фазе – высокоэнтропийному оксиду, на примере которого выявляется двоякая роль носителя.

Во всех случаях h-BN рассматривается как носитель, способный воздействовать на химическое состояние поверхности и структуру активной фазы: варьируя способ введения металла, степень его диспергирования и свойства поверхности носителя, можно направленно влиять на дисперсность активной фазы, её устойчивость к спеканию и восстановлению, а также на селективность каталитического процесса: от преимущественного образования CO по механизму обратной реакции водяного газа до образования углеводородов [193,268–271].

6.1 Формирование дефектной структуры носителя и активной фазы в ходе шарового размола Fe/BN

Ранее было показано, что дефектная структура наночастиц BN, полученных шаровым размолем, влияет на устойчивость нанесённой активной фазы. Это позволяет сформулировать вопрос о том, можно ли применить высокоэнергетический шаровой размол для одновременного формирования дефектной структуры носителя и самой железной активной фазы на его поверхности. В рамках этого подхода шаровому размолу подвергали гетерогенный материал Fe/BN.

Исходные гетероструктурные материалы Fe/BN получали осаждением гидроксида железа на наночастицы BN с последующим отжигом в атмосфере водорода. Полученный материал подвергали высокоэнергетическому шаровому размолу в защитной атмосфере аргона при двух скоростях: 300 и 500 об/мин. Далее образцы обозначаются по режиму обработки как без размолу, после умеренного размолу и после интенсивного размолу. В качестве носителя использованы НЧ BN, полученные плазмохимическим методом с исходной удельной поверхностью $\sim 213 \text{ м}^2/\text{г}$.

6.1.1 Фазовые превращения в Fe/BN при шаровом размолу

Уже умеренный размол существенно изменяет фазовый состав материала (Рисунок 6.1.1). Рефлексы оксида железа FeO заметно ослабевают, тогда как рефлекс металлического железа усиливается и уширяется, а также появляются рефлексы магнетита Fe_3O_4 . Таким образом, при механической обработке оксид FeO диспропорционирует с образованием металлического железа и магнетита.

Одновременно рефлекс (002) h-BN заметно уширяется и смещается в сторону меньших углов 2θ , что отражает нарастание дефектности решётки h-BN вследствие механического воздействия. Существенно, что даже после месячного хранения образцов на воздухе фазы, содержащие оксид бора, не обнаруживаются.

Интенсивный размол приводит к иному результату: рефлексы оксида железа и металлического железа исчезают, а вместо них появляется набор новых рефлексов, отнесённых к фазе нитрида железа $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ [272]. Уширение рефлекса (002) h-BN при этом усиливается. Поскольку обработка проводится в защитной атмосфере аргона, а после неё образцы пассивируют в кислороде, единственным источником азота для образования нитрида служит сам h-BN. Образование нитрида железа сопровождается частичным разложением решётки h-BN и потерей ею азота, что и объясняет нарастающую дефектность носителя. Тем самым интенсивный размол переводит железную фазу из оксидно-металлического в нитридное состояние (Рисунок 6.1.1). Дефектность h-BN уже после умеренного размолу возрастает существенно, так что на рентгенограммах возникает характерное гало.

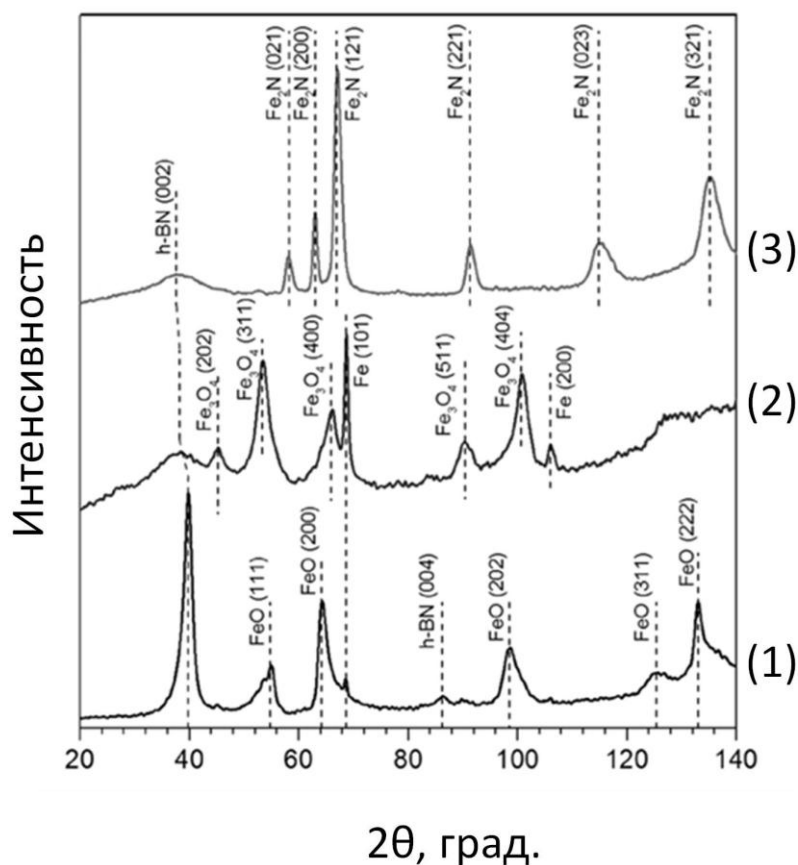


Рисунок 6.1.1 Рентгенограммы исходных гетерогенных структур Fe/BN (1), а также после умеренного (2) и интенсивного (3) размолов. Излучение Co K α .

Механическая обработка изменяет и морфологию частиц на основе железа: в исходном материале они имеют преимущественно игольчатую форму, тогда как после размола становятся сферическими. Примечательно, что средний размер наночастиц на основе железа при этом практически не меняется и остаётся около 10 нм, хотя распределение по размерам уширяется.

6.1.2 Влияние активации на фазовый состав и селективность Fe/BN

Активация катализаторов при 230 °C в смеси CO₂/H₂ по-разному сказывается на образцах с разной предварительной обработкой. В материале без размола и после умеренного размола активация сопровождается снижением содержания FeO и ростом доли магнетита и металлического железа. Наиболее существенные изменения происходят в образце после интенсивного размола. При активации нитридная фаза исчезает, а вместо неё формируются карбиды железа Fe₃C и Fe₅C₂ (Рисунок 6.1.2).

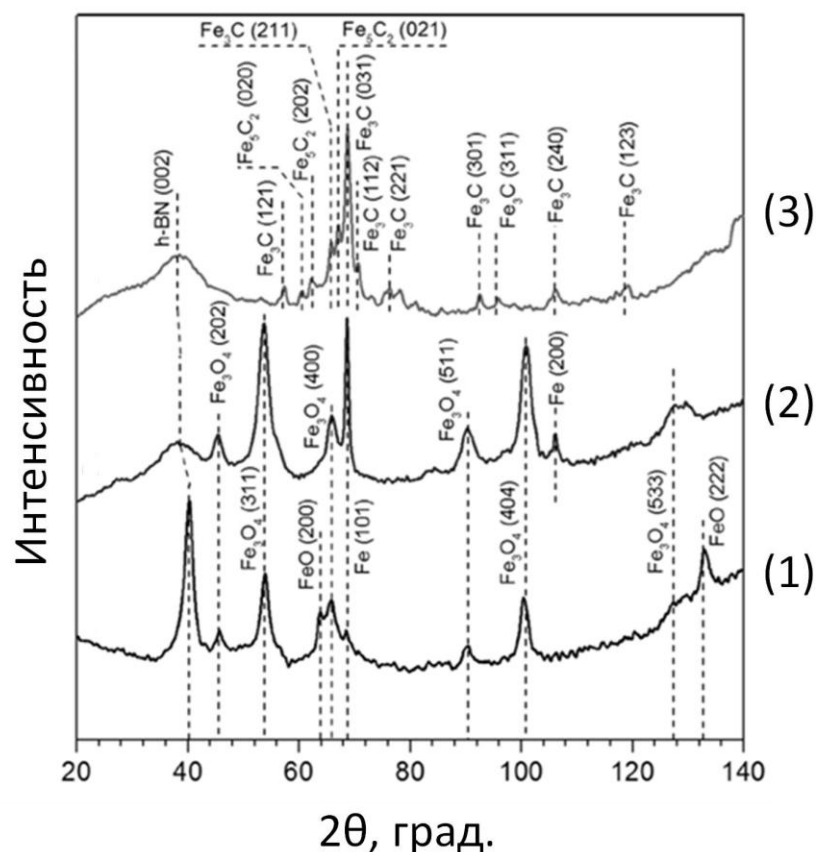


Рисунок 6.1.2 Рентгенограммы исходных гетерогенных структур Fe/BN (1), а также после умеренного (2) и интенсивного (3) размолов и активации при 230 °С в смеси CO_2/H_2 . Излучение $\text{Co K}\alpha$.

Карбид Хэгга Fe_5C_2 известен как активная фаза роста углеводородной цепи в гидрировании CO_2 , а нитрид железа выступает предшественником карбидной фазы [273]. Таким образом, именно предварительный перевод железа в нитридное состояние в ходе интенсивного размола открывает путь к образованию карбидов на стадии активации.

Изменение структуры и фазовые превращения в материале отражаются на каталитических свойствах. Конверсия CO_2 снижается по мере роста интенсивности размола, что связано со снижением удельной поверхности наночастиц BN при выбранных режимах обработки (Рисунок 6.1.3).

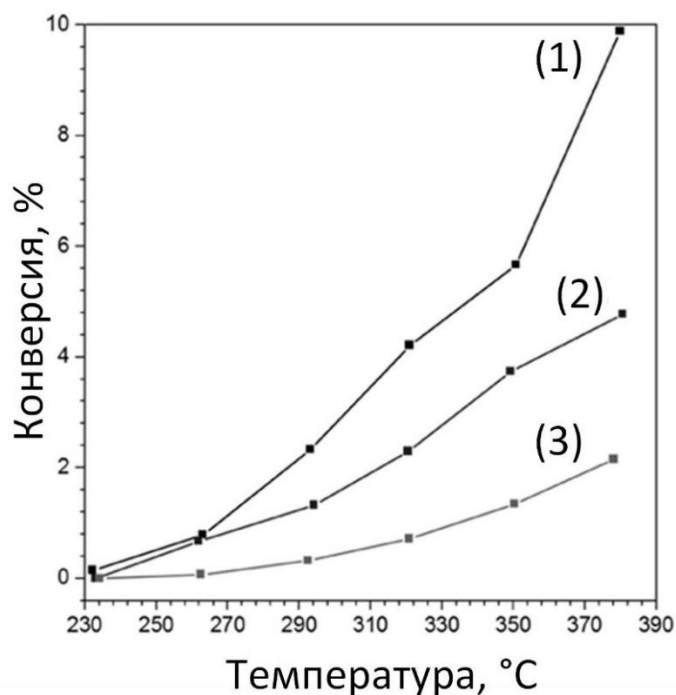


Рисунок 6.1.3 Зависимость конверсии CO_2 от температуры испытаний для образцов исходных гетерогенных структур Fe/BN (1), а также после умеренного (2) и интенсивного (3) размолов.

Вместе с тем размол оказывает выраженное влияние на селективность. В материале без размола основным продуктом реакции во всём исследованном интервале температур является CO, реакция протекает преимущественно по механизму обратной реакции водяного газа. В образце после интенсивного размола наблюдается заметный сдвиг селективности в сторону углеводородов: при 260 °C этот образец проявляет полную селективность по углеводородам, а наибольший выход углеводородов при 380 °C достигается также на нём (Рисунок 6.1.4).

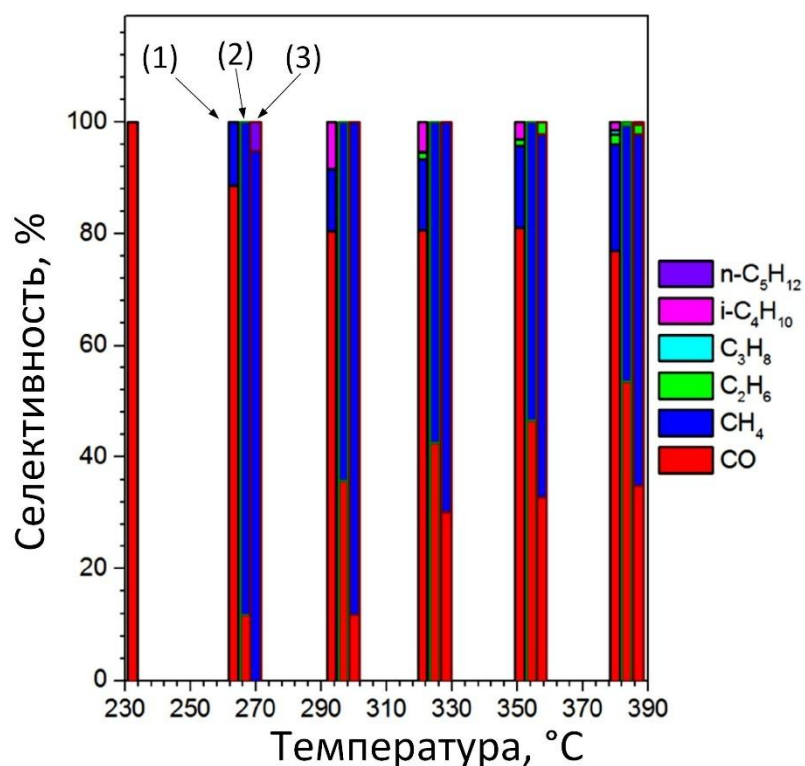


Рисунок 6.1.4 Зависимость селективности по различным продуктам от температуры испытаний для образцов исходных гетерогенных структур Fe/BN (1), а также после умеренного (2) и интенсивного (3) размолов.

Можно предположить, что такое поведение связано с присутствием карбидов железа, образовавшихся из нитридной фазы и облегчающих активацию молекулы CO для её дальнейшего гидрирования.

Совокупность приведённых наблюдений показывает, что шаровой размол Fe/BN позволяет достичь существенных изменений структуры. Размол приводит к формированию дефектную структуру носителя и одновременно изменению фазового состояния активной фазы, а варьирование интенсивности обработки позволяет управлять типом образующейся фазы. В исходном состоянии преобладает оксидная и металлическая фазы, а входе обработки через нитридную фазу формируется карбидная. В результате этого направленно смещается селективность процесса от CO к углеводородам. Тем самым данный метод обработки гетероструктурного материала выступает в роли самостоятельного инструмента управления её каталитическими свойствами.

6.2 Роль Ag в формировании активной фазы в слоистом гетероструктурном материале ферригидрит/BN

Внимание привлекает применение слоистых материалов в качестве активной фазы либо прекурсора активной фазы на носителе h-BN. В этом случае можно ожидать более тесного взаимодействия слоистой подложки h-BN со вторым компонентом, также обладающим слоистой структурой. Такой подход реализован в системе, где активная фаза на основе частиц железа формируется через промежуточное соединение в виде слоистых наночастиц ферригидрита (Fh), тесно контактирующих с наночастицами h-BN. В дополнение к этому рассмотрен способ управления зародышеобразованием наночастиц железа путём введения в систему небольшого количества серебра, выступающего в роли центров зародышеобразования. Основное внимание уделено влиянию содержания серебра на структуру катализаторов Fe–Ag/BN и на их каталитические свойства. Для этого структуру материала последовательно анализировали после синтеза, после активации в водороде и после испытаний каталитической активности и стабильности.

Носителем служили наночастицы BN, полученные шаровым размолотом МЧ BN, с характерной слоистой морфологией наночастиц размером менее 200 нм и толщиной до 10 нм. Железо вводили в виде нитрата в среде этиленгликоля при 170 °С, что приводило к формированию слоистого ферригидрита на поверхности наночастиц. Серебро добавляли в виде нитрата в двух концентрациях, отвечающих молярным соотношениям Ag:Fe приблизительно 1:250 и 1:10, для сравнения готовили образец без серебра. Далее образцы обозначаются по содержанию серебра как без его добавок, с малым содержанием и с высоким содержанием серебра.

6.2.1 Влияние Ag на формирование активной фазы в гетерогенном слоистом материале ферригидрит/BN

Рентгенограммы образцов без серебра и с малым его содержанием характеризуются низким отношением сигнал/шум, что связано с низкой кристаллическостью составляющих их компонентов. Присутствие ферригидрита (Fh) проявляется как слабое возрастание интенсивности сигнала в области 60–65° 2 θ . Малое количество серебра не изменяет общий характер рентгенограммы, тогда как при максимальном его содержании появляются чёткие рефлексы Ag(111) и Ag(200), свидетельствующие о формировании заметного количества металлических частиц (Рисунок 6.2.1).

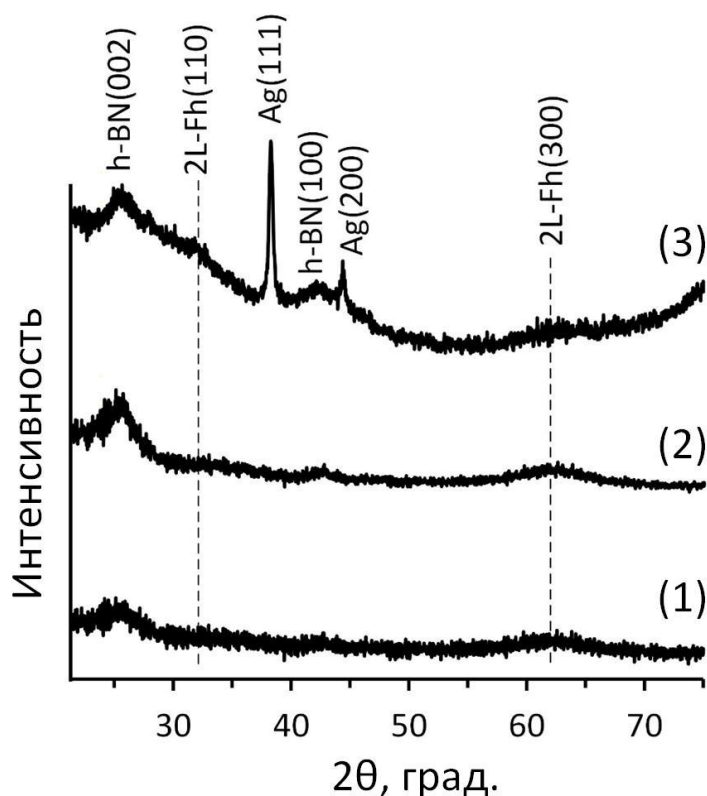


Рисунок 6.2.1 Рентгенограммы образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра.

После отжига в атмосфере Ar/H_2 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч характер рентгенограмм существенно меняется: возникает сильный рефлекс металлического железа $\text{Fe}(110)$, перекрывающийся с рефлексом $\text{Ag}(200)$ (Рисунок 6.2.2). При более детальном рассмотрении этого участка обнаруживается тенденция к смещению рефлекса $\text{Fe}(110)$ в сторону меньших углов 2θ по мере увеличения содержания серебра.

Взаимная растворимость серебра и железа как в жидком, так и в твёрдом состоянии незначительна, однако диффузия серебра в решётку железа всё же возможна уже при $650\text{ }^\circ\text{C}$ [274]. Поскольку в данном случае наночастицы железа формируются из термически неустойчивого ферригидрита, находящегося в тесном контакте с h-BN и серебром, можно предположить, что термическое восстановление ферригидрита при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии серебра сопровождается ограниченной диффузией серебра в решётку железа.

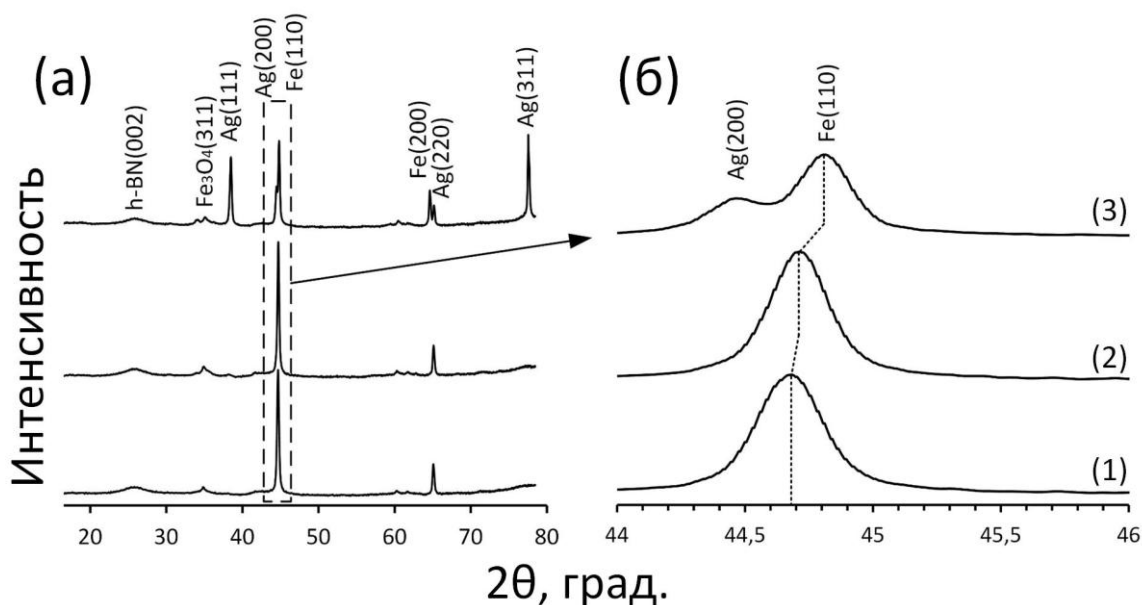


Рисунок 6.2.2 Обзорные (а) и в укрупненном масштабе (б) рентгенограммы образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра после активации при 500 °С в течение 8 ч.

ПЭМ анализ подтверждает слоистое строение всех образцов. Стоит отметить, что структура образца Fh/BN без добавления серебра совпадает со структурой образца Fh/BN с малым количеством серебра. Один из слоистых компонентов – носитель h-BN с характерной морфологией и межплоскостным расстоянием 3,35 Å. Вторым слоистым компонентом является ферригидрит, тесно контактирующий с носителем. Его частицы имеют размер 5–20 нм, толщину в несколько атомных слоёв и характеризуется межплоскостными расстояниями ~2,5 и 1,5 Å, отвечающими плоскостям (110) и (300) (Рисунок 6.2.3).

Наночастицы ферригидрита выглядят несколько ярче на СПЭМ-изображениях, что позволяет не только различить две фазы, но и подтвердить образование гетероструктурных материалов ферригидрит/BN. Отдельные наночастицы серебра наблюдаются в образце с наибольшим содержанием серебра, их металлическая природа подтверждается характерным межплоскостным расстоянием 2,33 Å, отвечающим плоскости Ag(111). Можно предположить, что при малом содержании серебро присутствует в виде кластеров или отдельных атомов [275].

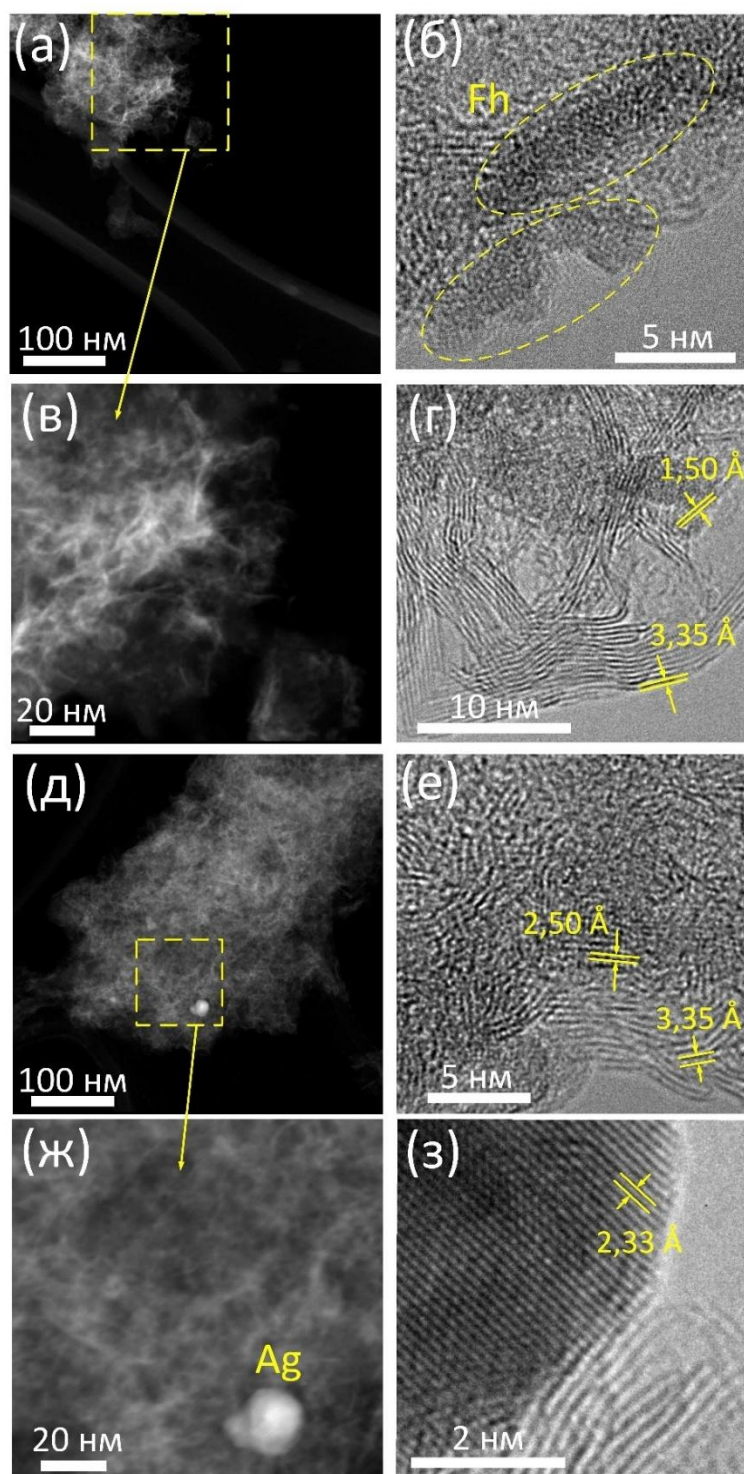


Рисунок 6.2.3 СПЭМ (а,в,д,ж) и ПЭМ изображения высокого разрешения (б,г,е,з) образцов Fh/BN с малым (а-г) и высоким (д-з) содержанием серебра.

По данным ЭДС образцы без серебра и с малым его содержанием имеют практически одинаковый элементный состав (4,4–4,5 ат. % Fe), тогда как образец с высоким содержанием серебра отличается несколько большим содержанием железа (~6,1 ат.%) и заметным количеством серебра (~0,5 ат.%). Можно предположить, что проведение синтеза в присутствии серебра способствует осаждению большего количества ферригидрита на

поверхность h-BN. ЭДС-картирование подтверждает равномерное распределение ферригидрита по поверхности h-BN (Рисунок 6.2.4).

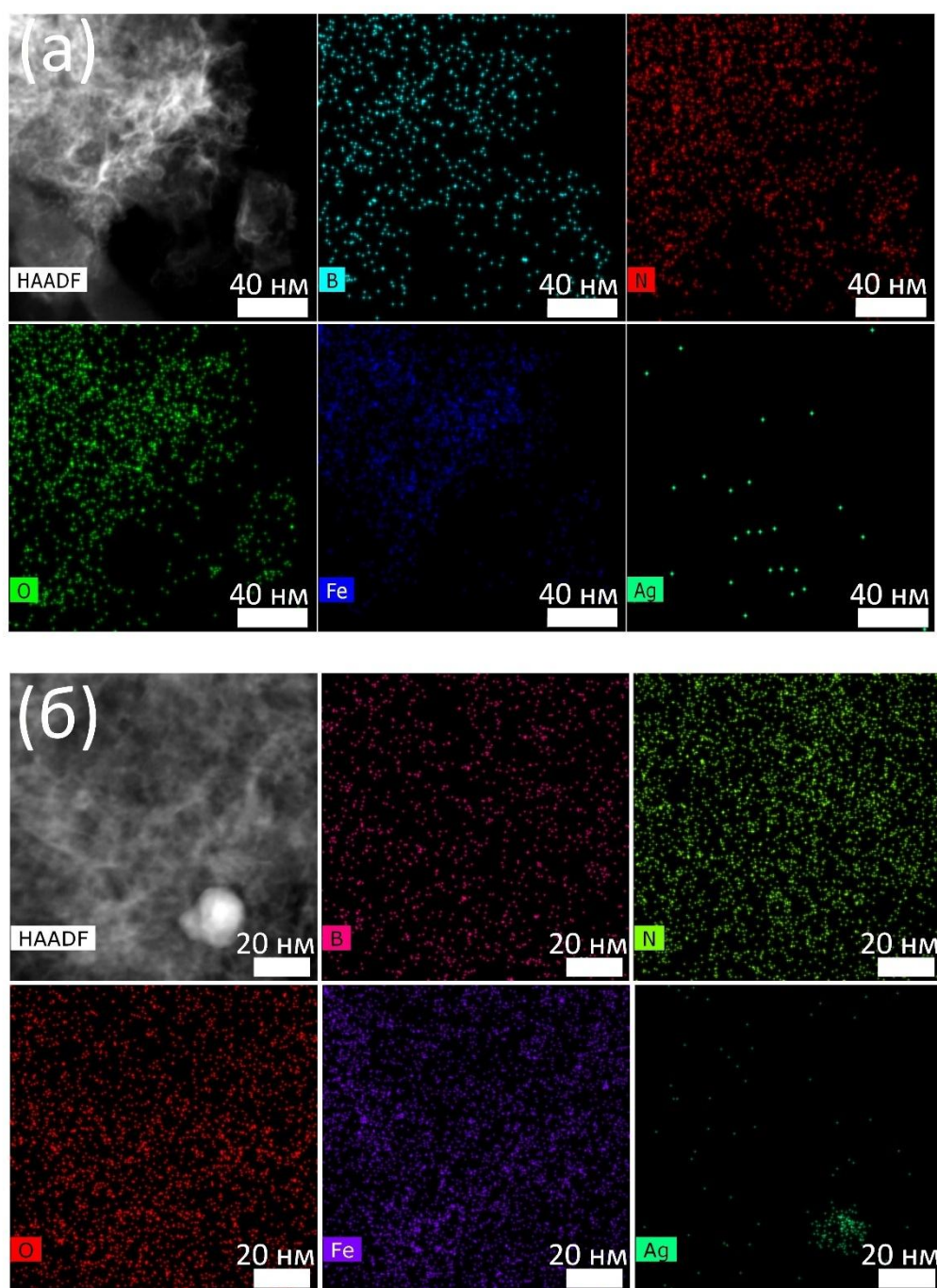


Рисунок 6.2.4 СПЭМ изображения и соответствующие им карты распределения элементов образцов Fh/BN с малым (а) и высоким (б) содержанием серебра.

Более детальное исследование образцов после отжига, соответствующего режиму активации, методом ПЭМ показало, что при этом формируются наночастицы железа,

равномерно распределённые по поверхности h-BN (Рисунок 6.2.5). Аналогичные изменения структуры ферригидрита при отжиге отмечались ранее [276].

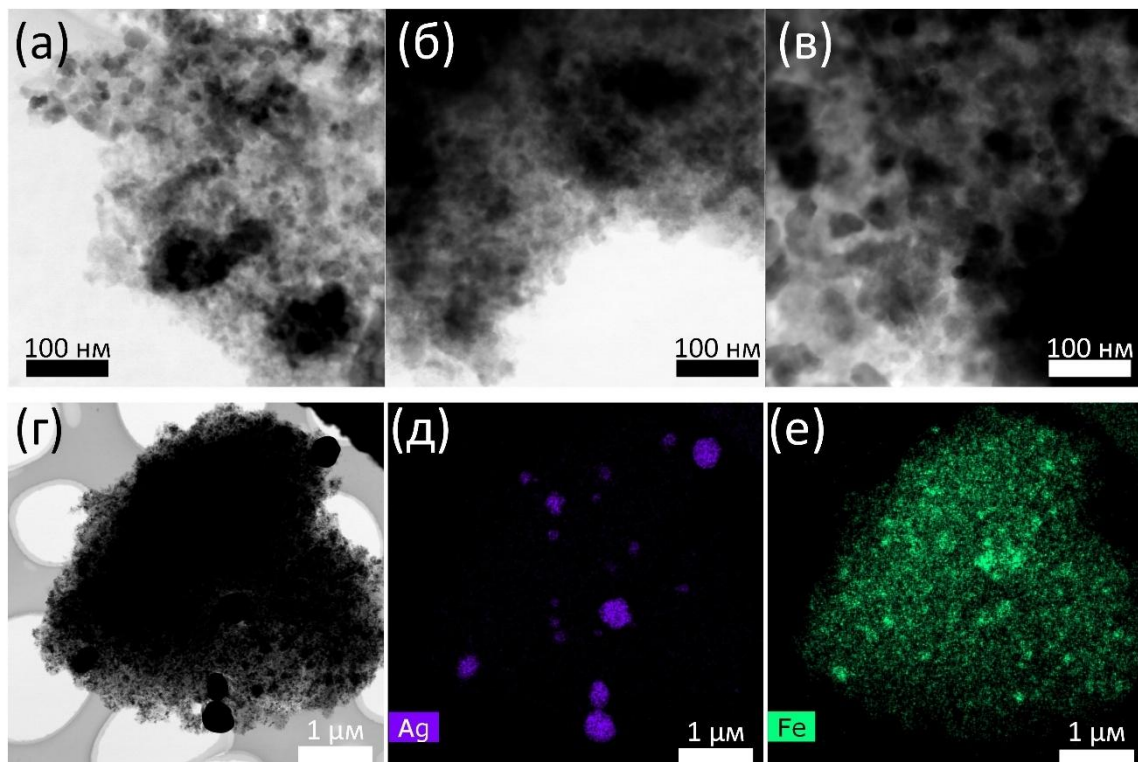


Рисунок 6.2.5 СПЭМ изображения (а-г) и карты распределения элементов образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в-е) содержанием серебра после активации.

В образце без серебра размер железных наночастиц лежит в диапазоне 6–30 нм с максимумом распределения при 12 нм, при малом содержании серебра распределение заметно уже, с максимумом около 8 нм, при максимальном содержании серебра распределение вновь уширяется, а металлические наночастицы нередко достигают субмикронного размера, причём мелкие наночастицы серебра и железа в этом случае трудно различить между собой (Рисунок 6.2.6).

Таким образом, серебро в малой концентрации выступает центрами зародышеобразования для наночастиц железа, обеспечивая их наименьший размер и наиболее узкое распределение, тогда как при высокой концентрации нитрата серебро представлено преимущественно отдельно стоящими наночастицами, и его влияние на зародышеобразование наночастиц железа выражено слабее.

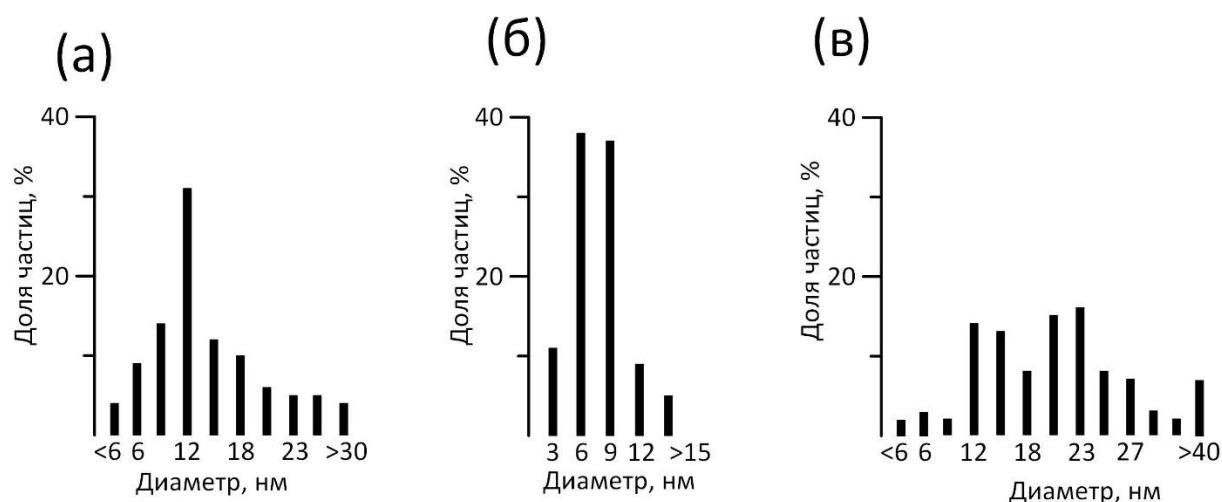


Рисунок 6.2.6 Распределение НЧ Fe по размерам в образцах Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в) содержанием серебра после активации.

6.2.2 Химическое состояние поверхности ферригидрит/BN

Химическое состояние носителя h-BN в ходе синтеза не изменяется, поэтому в спектрах B 1s и N 1s регистрируются характерные связи B–N, B–O и B–N–O. Спектры Fe 2p всех материалов демонстрируют характерный дублет в диапазоне энергий связи 705–740 эВ, отвечающий Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2}. Пики разложены на три компоненты, соответствующие Fe²⁺, Fe³⁺ и сателлиту. Стоит отметить, что металлическое железо, как и ожидалось, отсутствует в исходных образцах. Присутствие металлического серебра проявляется характерным дублетом в спектрах Ag 3d в диапазоне 365–380 эВ: в образце с малым содержанием серебра интенсивность пиков низкая и находятся почти на уровне фона, но при максимальном содержании интенсивность достаточно высокая (Рисунок 6.2.7).

Соответствие пиков одиночным компонентам и характерное спин-орбитальное расщепление $\Delta E = 6,0$ эВ указывают на образование Ag⁰. РФЭС как высокочувствительный метод анализа поверхности позволил зафиксировать серебро даже в образце с малым его содержанием.

При обсуждении спектров важно отметить, что отношение сигнал/шум для пика Fe 2p различается для трёх образцов: оно наибольшее в образце без серебра, меньше в образце с малым содержанием серебра и наименьшее в образце с высоким содержанием (Рисунок 6.2.8 и Таблица 6.2.1).

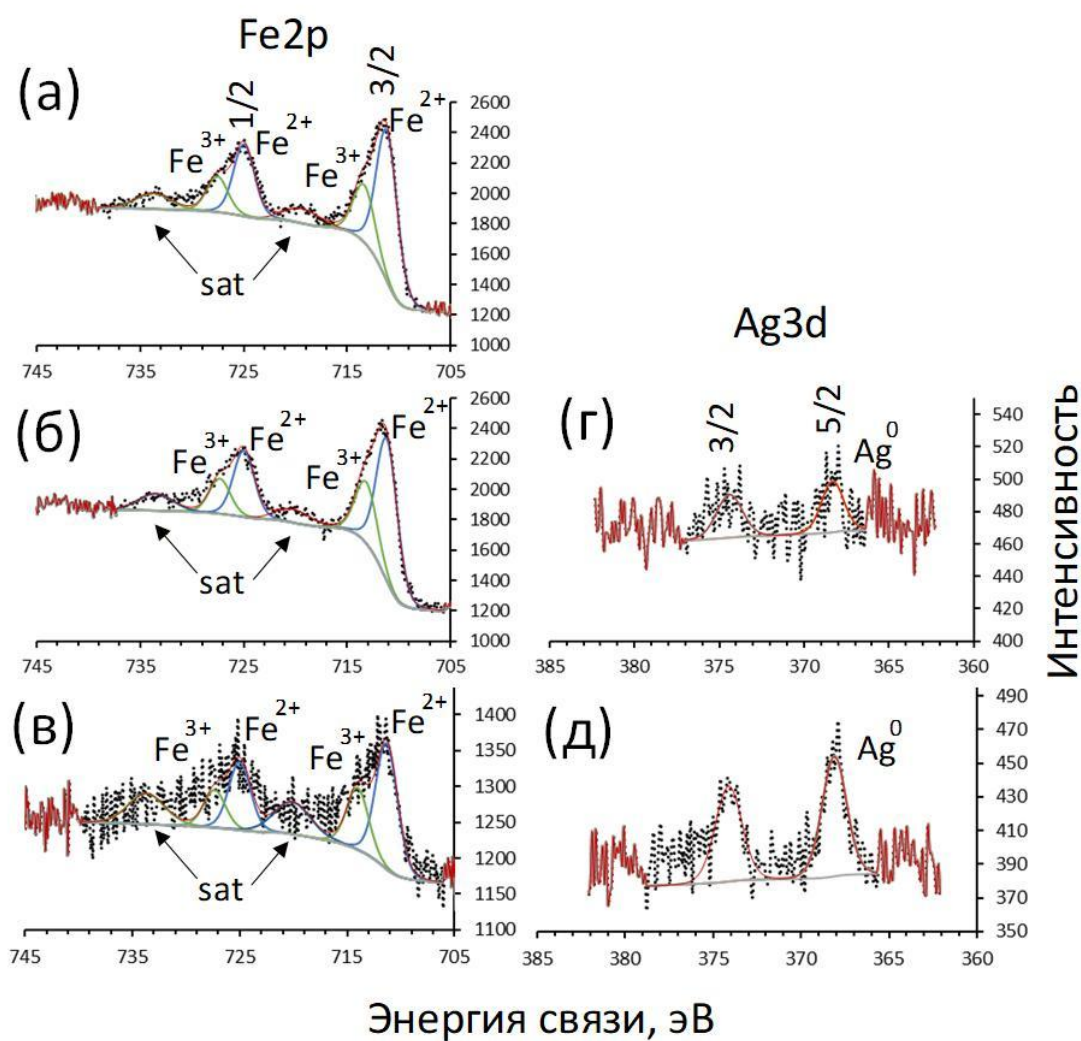


Рисунок 6.2.7 РФЭС спектры высокого разрешения Fe2p (а-в) и Ag3d (г,д) образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б,г) и высоким (в,д) содержанием серебра.

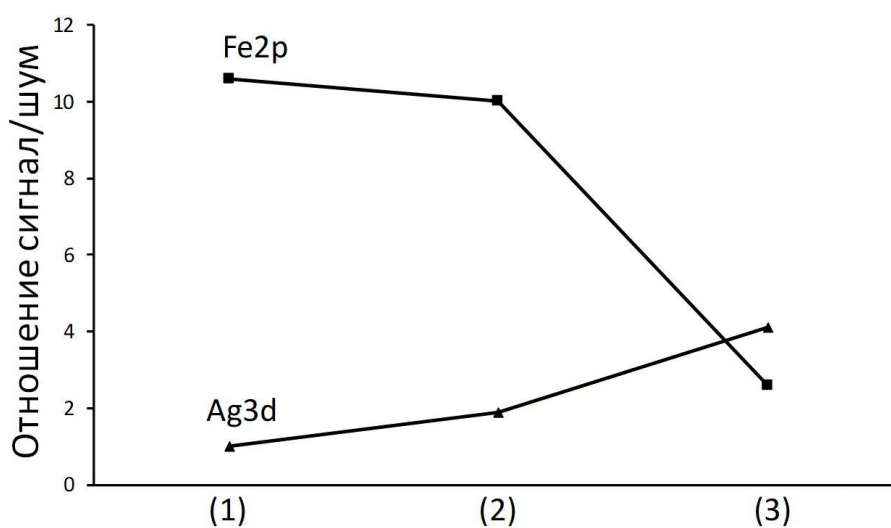


Рисунок 6.2.8 Отношение интенсивностей РФЭС пиков Fe2p и Ag3d для образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра.

Таблица 6.2.1 Элементный состав поверхности образцов с различным содержанием серебра.

Образец	Элемент, ат. %			
	B	N	Fe	Ag
Fh/BN	39,8	58,2	2,0	–
Fh/BN + низк. конц. Ag	38,1	60,1	1,77	0,03
Fh/BN + выс. конц. Ag	55,6	43,7	0,6	0,1

Поскольку, согласно результатам ЭДС, объемное содержание железа во всех материалах приблизительно одинаково, снижение интенсивности сигнала железа связано с экранирующим серебром. Известно, что в системе Ag–Fe серебро предпочтительно располагается на поверхности зёрен или частиц железа. Эта особенность используется для синтеза структур ядро–оболочка Fe@Ag [277]. При этом согласно результатам ПЭМ анализа отдельные наночастицы серебра наблюдались редко даже при высоком его содержании, тогда как в спектрах Ag 3d серебро отчётливо видно даже при малом содержании. Это подкрепляет предположение о том, что значительная Ag^0 может присутствовать в виде тонких пленок или кластеров на поверхности h-BN и ферригидрита.

6.2.3 Активация и каталитические свойства в гидрировании CO_2

Каталитические испытания проводили при давлении 20 атм, активность оценивали по конверсии CO_2 и скорости реакции. Наибольшую активность демонстрирует образец с малым содержанием серебра – заметно выше, чем у образцов без серебра и с высоким его содержанием. Абсолютные значения, измеренные в режимах определения конверсии и скорости реакции, различаются, однако характер кривых в обоих режимах схож, что подтверждает воспроизводимость свойств материалов (Рисунок 6.2.9).

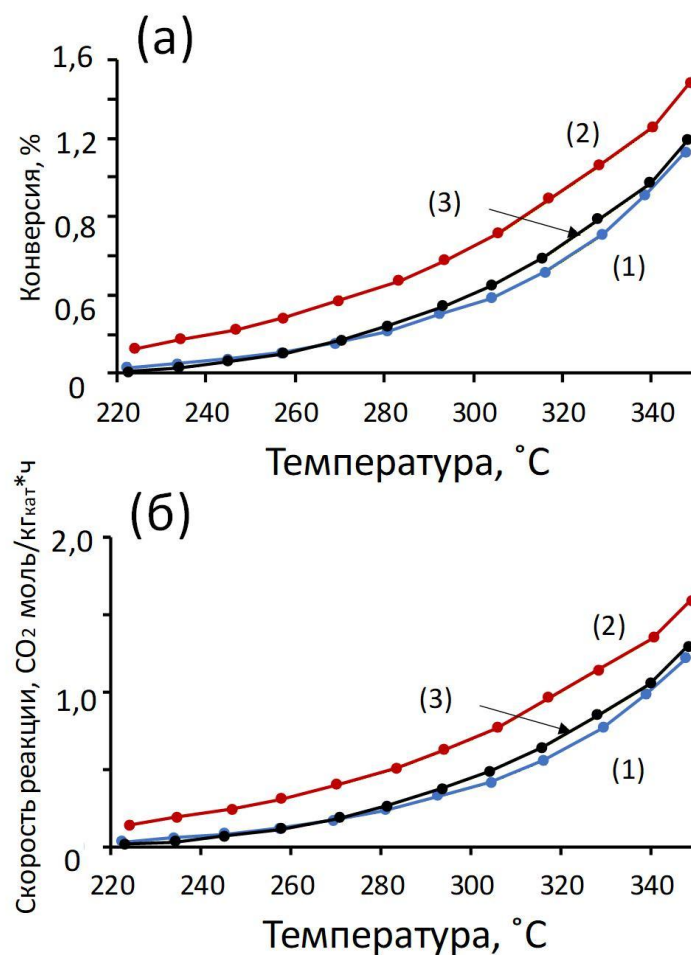


Рисунок 6.2.9 Зависимость конверсии (а) и скорости реакции гидрирования CO₂ от температуры испытаний для образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра.

По селективности к СО и углеводородам образцы без серебра и с малым его содержанием близки, и их селективность по СО возрастает с температурой. Напротив, у образца с высоким содержанием серебра селективность по СО с ростом температуры снижается (Рисунок 6.2.10).

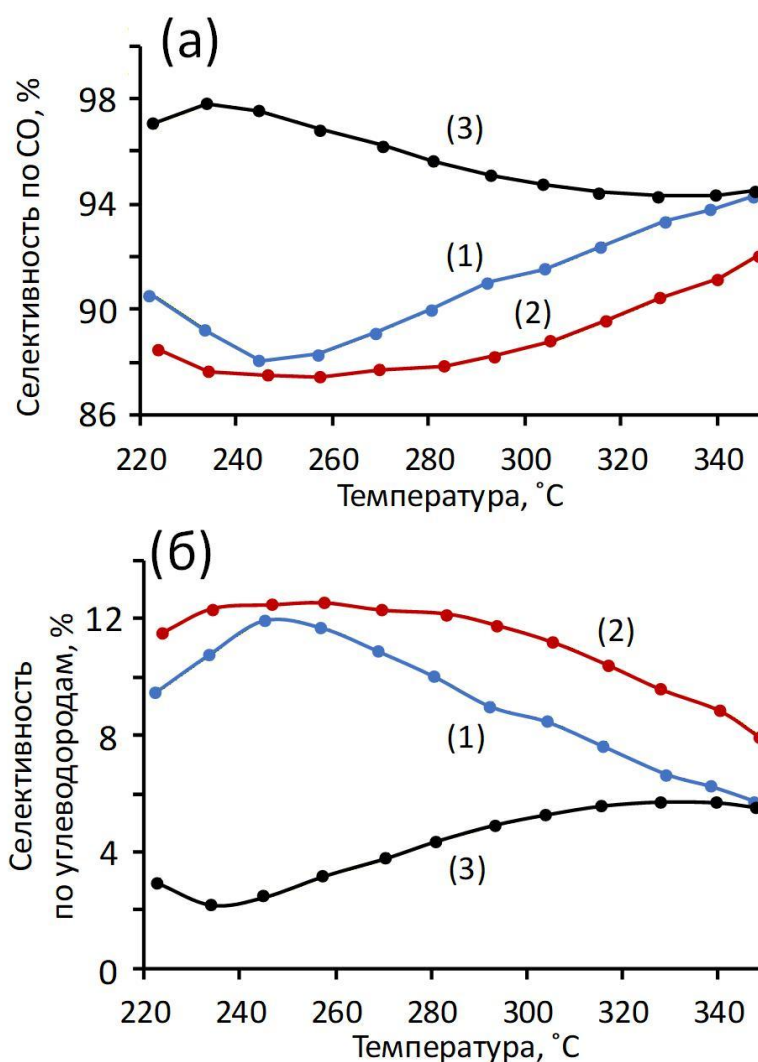


Рисунок 6.2.10 Зависимость селективности по CO (а) и углеводородам (б) от температуры испытаний для образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра.

По убыванию селективности к углеводородам в исследованном интервале температур материалы выстраиваются в ряд: малое содержание серебра (более 12 %) → без серебра → высокое содержание серебра. Это позволяет предположить, что в присутствии образцов без серебра и с малым его содержанием реализуются один механизм реакции.

Преобладание CO среди продуктов указывает на протекание реакции по механизму обратной реакции водяного газа, чему благоприятствует металлическое железо. Процесс восстановления железа и характер его взаимодействия с серебром были оценены методом термопрограммируемого восстановления в водороде (ТПВ- H_2), проведённого в двух вариантах: для образцов после отжига/активации и для образцов, повторно окисленных после восстановления.

Пик восстановления серебра не был обнаружен, что подтверждает присутствие серебра в металлической форме Ag^0 в согласии с данными РФА и РФЭС. В образцах после отжига область восстановления в диапазоне 280–550 °С представлена одним широким максимумом с одним-двумя плечами, что отвечает частичному восстановлению оксида железа и сосуществованию нескольких железных фаз (Рисунок 6.2.11). В образцах без серебра и с малым его содержанием два пика при более низких температурах соответствуют последовательному восстановлению мелких (при меньшей температуре) и более крупных (при большей температуре) наночастиц Fe_3O_4 до FeO . В образце с высоким содержанием серебра в той же области наблюдается только один пик, что связано с отсутствием мелких наночастиц железа в этом образце. Пик в диапазоне 550–650 °С отвечает восстановлению оксида железа до металлической фазы. Присутствие FeO среди продуктов восстановления может быть обусловлено стабилизирующим действием h-BN. Существенно, что серебро способствует более глубокому восстановлению железных фаз: в образце с высоким содержанием серебра пики ТПВ- H_2 несколько смещены в сторону меньших температур, а суммарное поглощение водорода (0,43 ммоль/г) меньше, чем у образца с малым содержанием серебра (0,55 ммоль/г) и у образца без серебра (0,56 ммоль/г). Можно предположить, что допирование серебром меняет характер восстановления железа, аналогично как это происходит при допировании цинком [278].

Повторный анализ ТПВ- H_2 после окисления восстановленных образцов характеризует их устойчивость к окислению в атмосферных условиях и позволяет судить о взаимодействии железа с серебром (Рисунок 6.2.12). После окисления у всех образцов заметно усиливается интенсивность пиков при более низких температурах, что говорит о переходе большей части железа в окисленное состояние. Восстановление оксидов железа протекает ступенчато в последовательности $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$. Для повторно окисленного образца без серебра появляется пик при 230 °С, отвечающий полному окислению железа до Fe_2O_3 . При этом в образцах, содержащих серебро, такой пик отсутствует. Это означает, что серебро препятствует окислению железа и тем самым стабилизирует систему. Это также объясняет меньшее суммарное поглощение водорода образцом с высоким содержанием серебра.

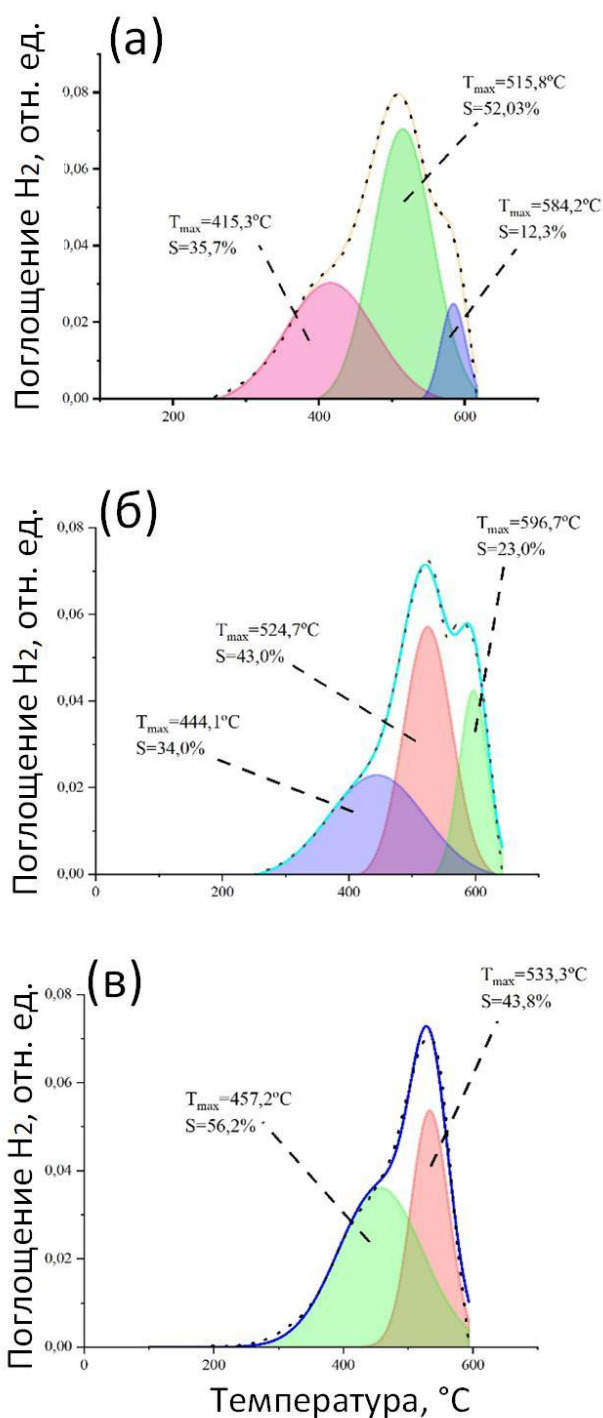


Рисунок 6.2.11 Зависимость поглощения водорода от температуры испытаний образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в) содержанием серебра после активации.

Исследование структуры образцов после испытаний каталитической активности методом СПЭМ показало, что тенденция металлических наночастиц к укрупнению усиливается (Рисунок 6.2.13). В образце с малым содержанием серебра средний размер наночастиц железа (11 нм) меняется мало по сравнению с состоянием после активации, в образце без серебра он возрастает до 20 нм. Наиболее сильное укрупнение наблюдается в

образце с высоким содержанием серебра, где средний размер как серебряных, так и железных наночастиц достигает субмикронного диапазона (Рисунок 6.2.14).

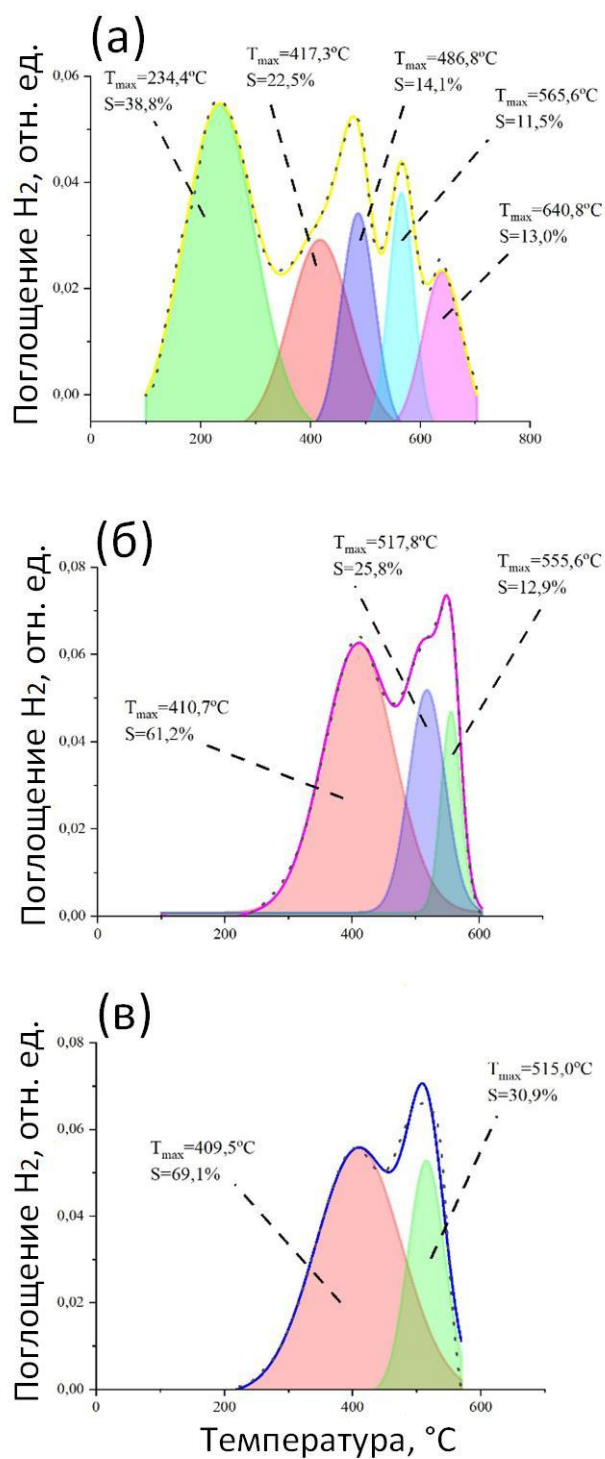


Рисунок 6.2.12 Зависимость поглощения водорода от температуры испытаний образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в) содержанием серебра после активации и последующего окисления.

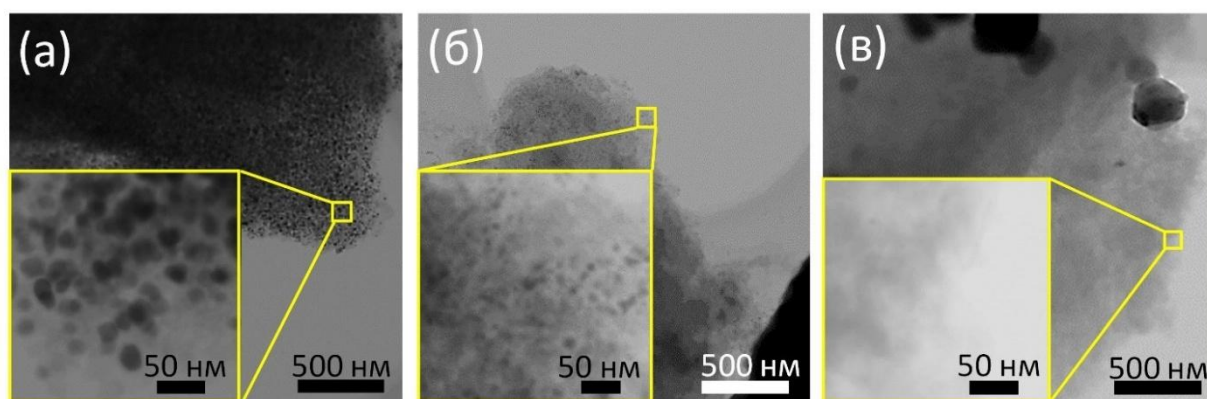


Рисунок 6.2.13 СПЭМ изображения образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в) содержанием серебра после каталитических испытаний.

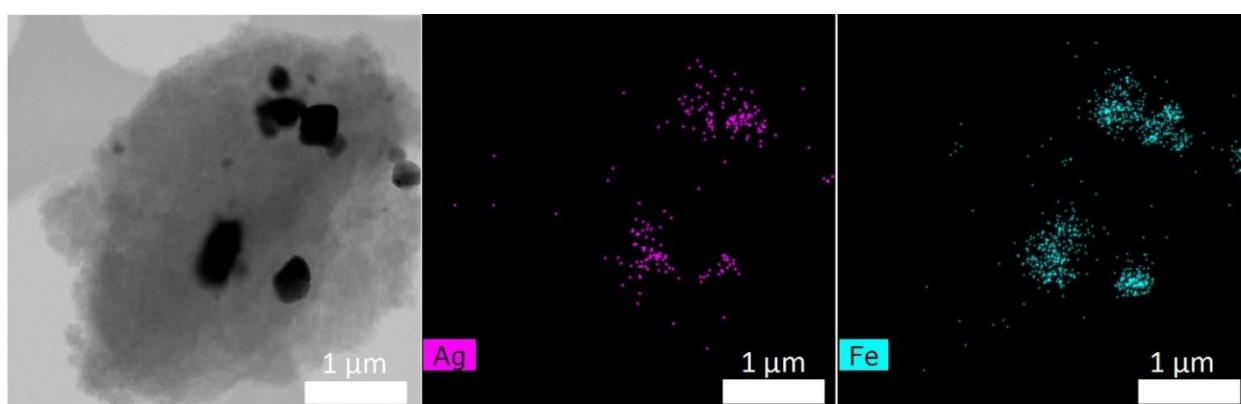


Рисунок 6.2.14 СПЭМ изображение и соответствующие ему карты распределения элементов для образца Fh/BN высоким содержанием серебра после каталитических испытаний.

Стоит отметить, что карты распределения для железа и серебра хорошо коррелируют друг с другом и расположением частиц активной фазы на носителе согласно СПЭМ изображению. Это позволяет предположить, что серебро и железо составляют один структурный элемент образца, который обладает более низкой стабильностью и в большой степени подвержен спеканию.

Данные РФЭС после испытаний активности дополняют эту картину (Рисунок 6.2.15). В образце без серебра спектр Fe 2p демонстрирует сильный сигнал металлического Fe^0 наряду с Fe^{2+} и Fe^{3+} : в ходе реакции железо находится в металлической форме, а после контакта с воздухом его поверхность пассивируется. То же наблюдается в образце с малым содержанием серебра, однако в данном случае пик Fe^0 значительно слабее, что указывает на почти полное окисление наночастиц железа после экспозиции на воздухе. Это связано с присутствием в образце наночастиц железа существенно меньшего размера, вследствие чего они подвержены более полному окислению.

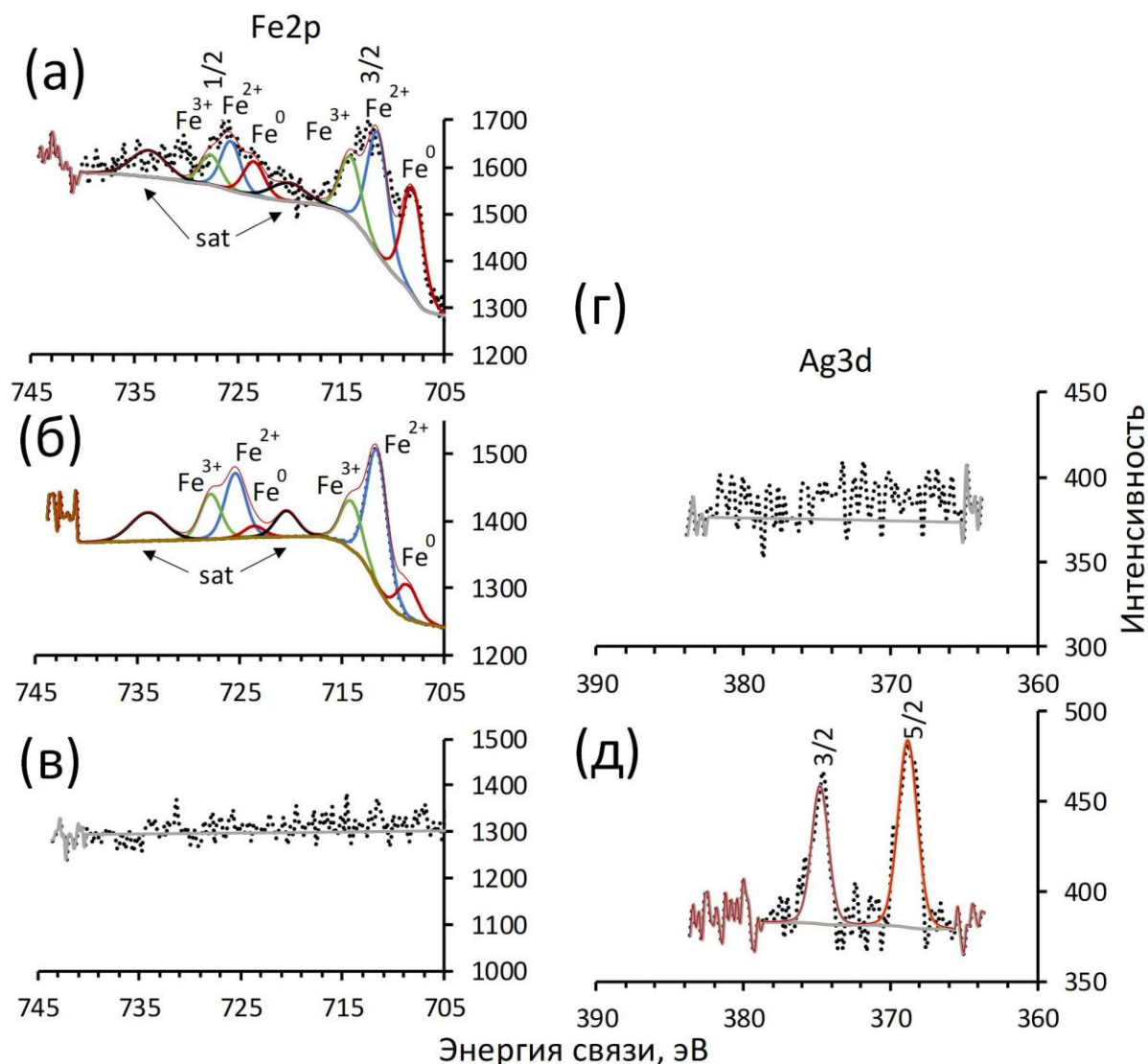


Рисунок 6.2.15 РФЭС спектры высокого разрешения Fe2p (а-в) и Ag3d (г,д) образцов Fh/BN (а), а также Fh/BN с малым (б) и высоким (в) содержанием серебра после каталитических испытаний.

Важно отметить, что сигнал Ag 3d в образце с малым содержанием серебра после испытаний исчезает полностью, что подтверждает роль Ag^0 как центров зародышеобразования для формирования наночастиц железа. В образце с высоким содержанием серебра, напротив, пики Fe 2p и Fe 3p неотличимы от шума, тогда как серебро остаётся в металлическом состоянии и отчётливо видно в спектре Ag 3d. Полученные результаты в совокупности со СПЭМ анализом с ЭДС-картированием подтверждает, что серебро и железо локализованы в пределах одних и тех же субмикронных частиц и позволяет предположить, что они образуют структуры ядро–оболочка, где серебро играет роль оболочки, а железо – ядра. Это предположение дополнительно подтверждается

результатами РФА анализа, которые показывают, что, несмотря на отсутствие сигнала железа в поверхности, фазовый состав образца после активации и после каталитических испытаний совпадает (Рисунок 6.2.16).

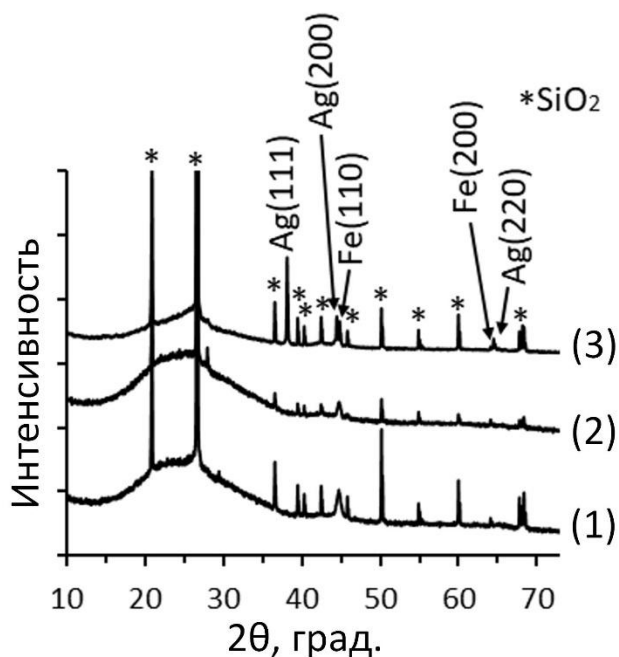


Рисунок 6.2.16 Рентгенограммы образцов Fh/BN (1), а также Fh/BN с малым (2) и высоким (3) содержанием серебра после каталитических испытаний.

Совокупность этих данных складывается в согласованную картину эволюции структуры катализаторов при активации и последующей реакции. В образце с малым содержанием серебра отдельные атомы и кластеры серебра выступают центрами зародышеобразования для наночастиц железа, обеспечивая их малый размер. По мере увеличения содержания серебра формируются структуры ядро–оболочка Fe@Ag, что подтверждается и ЭДС-картированием, и данными РФЭС. Образование оболочек Fe@Ag объясняет снижение каталитической активности образца с высоким содержанием серебра: в данной реакции серебро играет вспомогательную роль в переносе атомарного водорода к активным центрам железа, однако его избыток в виде оболочек на поверхности наночастиц железа снижает доступность активных центров для участников реакции. Схематически данный процесс отображен на Рисунке 6.2.17.

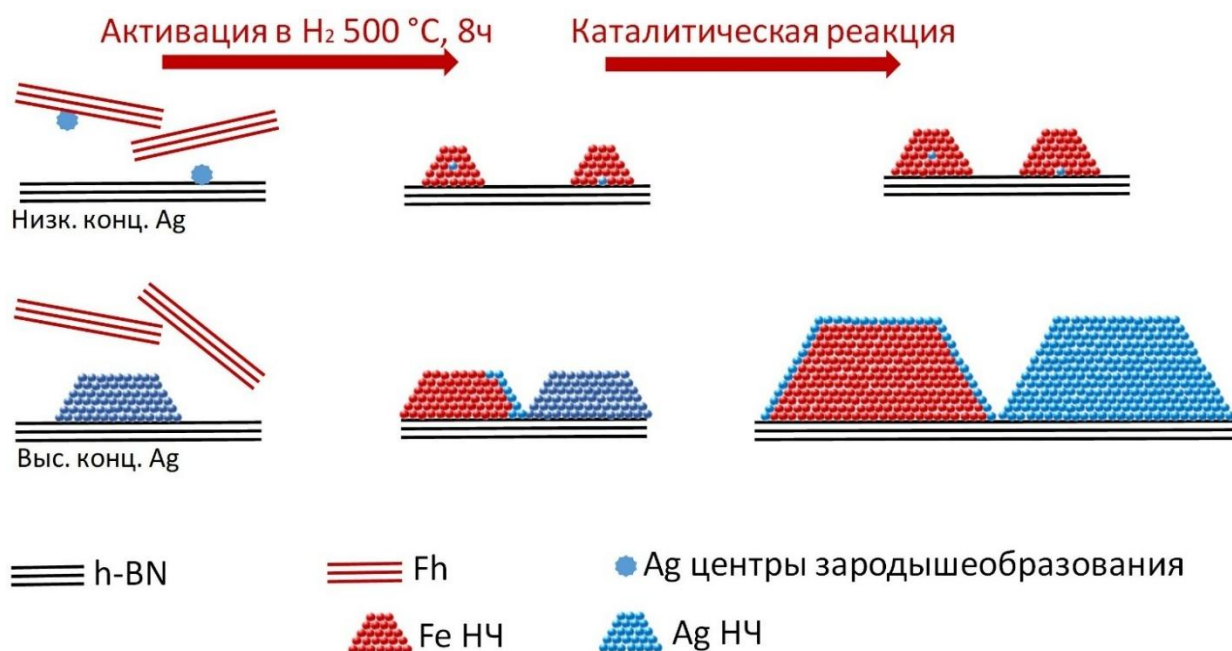


Рисунок 6.2.17 Схема изменения структуры образцов Fh/BN с малым и высоким содержанием серебра в ходе активации в водороде и последующей каталитической реакции.

6.2.4 Каталитическая стабильность и формирование карбидной фазы

Испытания каталитической стабильности проводили для образца с малым содержанием серебра, обладающего наибольшей активностью и скоростью реакции, при 300 °С в течение более 40 ч (Рисунок 6.2.18). Каталитическая активность непрерывно возрастает и к концу испытания превышает исходное значение примерно в 2,5 раза. Селективность по СО сначала возрастает с 89,2 до 92,7 % в течение первых 18 ч, а затем незначительно снижается до 91,6 %. Селективность по метану, напротив, сначала снижается, а затем медленно растёт. Доля парафинов слабо возрастает, а селективность по олефинам заметно увеличивается – с 0,31 до 0,88 %. Эти результаты указывают на то, что на разных временных этапах испытания преобладают разные активные центры. Образование олефинов обычно протекает либо через промежуточное образование метанола, либо путём прямого гидрирования по схеме $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{олефины}$ в рамках процесса Фишера–Тропша [279]. Отсутствие заметного количества метанола свидетельствует о преимущественной реализации второго пути.

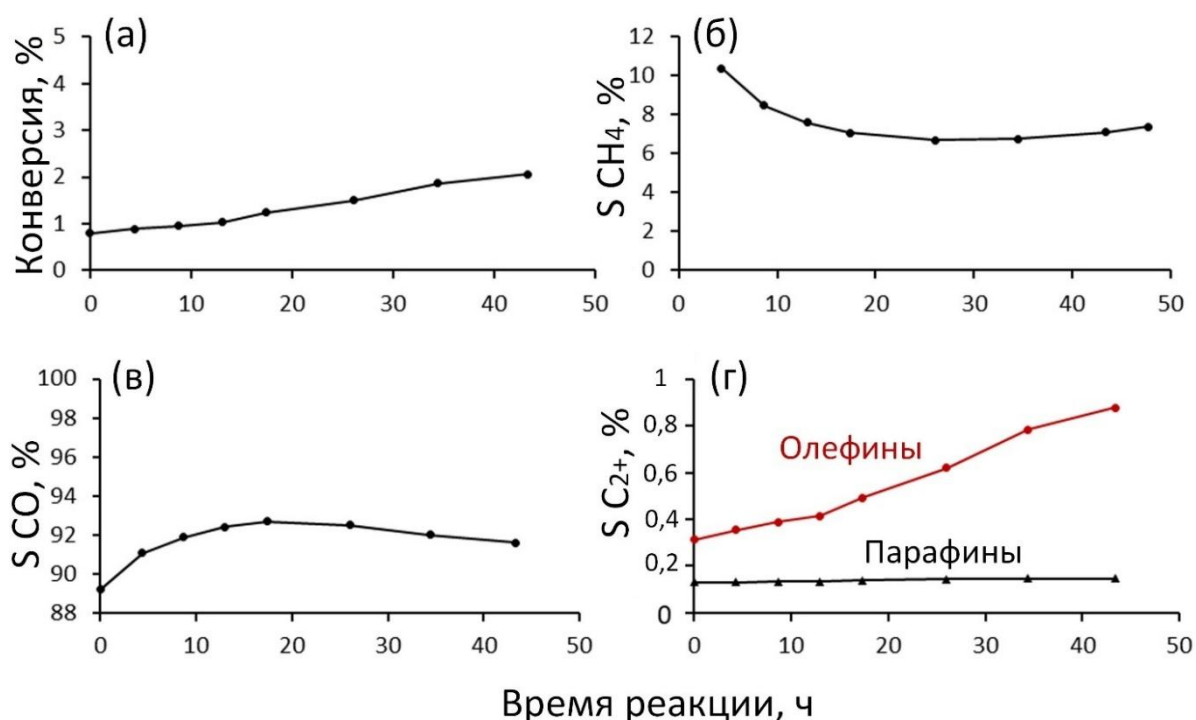


Рисунок 6.2.18 Зависимость конверсии CO₂ (а), селективности по метану (б), CO (в) и C₂+ углеводородам (г) от времени реакции при 300 °С для образца Fh/BN с малым содержанием серебра.

Преобладание CO среди продуктов на первых часах испытания отвечает механизму обратной реакции водяного газа и связано с преимущественно металлической природой активных центров в этот период: как показывает РФА, после активации в восстановительной атмосфере в материале образуется металлическое железо, благоприятствующее данному механизму [280]. В состоянии после синтеза поверхность наночастиц железа представлена исключительно формами Fe²⁺ и Fe³⁺, тогда как после испытаний активности в спектрах появляется существенная доля Fe⁰. С учётом данных РФА можно предположить, что металлические частицы железа образуются в ходе реакции, а присутствие Fe²⁺ и Fe³⁺ в спектрах обусловлено пассивацией их поверхности при контакте с воздухом после испытаний.

Последующее изменение селективности и быстрый рост содержания олефинов указывают на образование дополнительных активных центров таких как карбид железа Fe_xCy. Эта фаза благоприятна для образования углеводородов C₂+, хотя суммарный выход углеводородов остаётся невысоким, новые активные центры улучшают адсорбцию CO, водорода и промежуточных частиц, что в итоге способствует росту углеводородных цепей. Анализ структуры образца с малым содержанием серебра после испытаний стабильности подтверждает эту интерпретацию. СЭМ-изображения показывают, что железные

наночастицы остаются равномерно распределёнными по поверхности h-BN, а их средний размер не превышает 15 нм даже после 50 ч реакции (Рисунок 6.2.19).

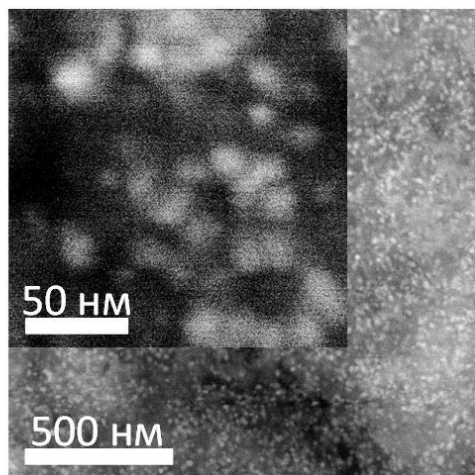


Рисунок 6.2.19 СЭМ изображение образца Fh/BN с малым содержанием серебра после испытаний на каталитическую стабильность.

По данным РФА основной фазой остаётся металлическое железо, что согласуется с картиной после восстановительного отжига, при этом поверхность окислена вследствие пассивации на воздухе (Рисунок 6.2.20). Существенно, что в спектре Fe 2p появляется дополнительная компонента, отвечающая связи железо–углерод, что указывает на образование карбидов железа в ходе испытаний стабильности и объясняет рост выхода олефинов (Рисунок 6.2.21).

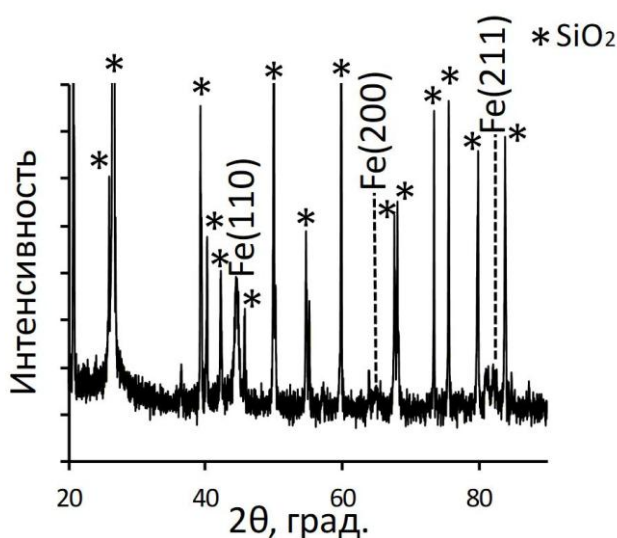


Рисунок 6.2.20 Рентгенограмма образца Fh/BN с малым содержанием серебра после испытаний на каталитическую стабильность.

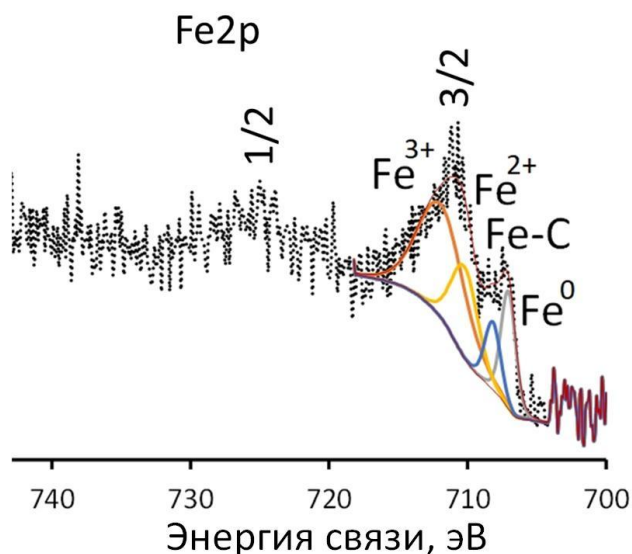


Рисунок 6.2.21 РФЭС спектр высокого разрешения Fe2p образца Fh/BN с малым содержанием серебра после испытаний на каталитическую стабильность.

Таким образом, гетероструктурные материалы ферригидрит/BN, допированные серебром, реализуют подход, при котором активная фаза формируется из слоистого предшественника, тесно связанного с носителем, а серебро выполняет функцию центров зародышеобразования, регулирующих размер и распределение наночастиц железа. При малом содержании серебра его отдельные атомы и кластеры обеспечивают наименьший размер железных наночастиц (8 нм после активации) и наибольшую каталитическую активность, тогда как при высоком содержании формируются оболочки Fe@Ag, снижающие каталитические свойства. Регулируя дисперсность железной фазы через добавку серебра, оказывается возможным управлять её размером в диапазоне единиц–десятков нанометров.

6.3 Одноатомные катализаторы Fe/BN в гидрировании CO₂

Выше были рассмотрены катализаторы на основе h-BN, где активной фазой выступало железо в форме наночастиц. Отдельный интерес представляет предельный случай дисперсности активного компонента – одноатомные катализаторы, в которых железо присутствует на поверхности носителя в виде изолированных атомов. Такой подход позволяет максимально эффективно использовать металл, поскольку в реакции участвует практически каждый его атом. Установление возможности применения НЧ BN, полученных плазмохимическим методом, в качестве носителя для активной фазы такого типа представляет собой самостоятельную задачу.

Одноатомный катализатор получали закреплением фталоцианинов железа на поверхности наночастиц h-BN, полученных плазмохимическим методом, с последующей термической обработкой в окислительной атмосфере, приводящей к формированию изолированных атомов железа. Содержание железа в материале, по данным атомно-эмиссионного анализа, составило порядка 10^{-2} мг на 1 мг носителя. Результаты РФА не позволили обнаружить рефлексов других фаз, кроме h-BN, что согласуется с атомарной дисперсностью железа.

Прямым подтверждением одноатомного состояния служат изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в режиме HAADF-СПЭМ (Рисунок 6.3.1).

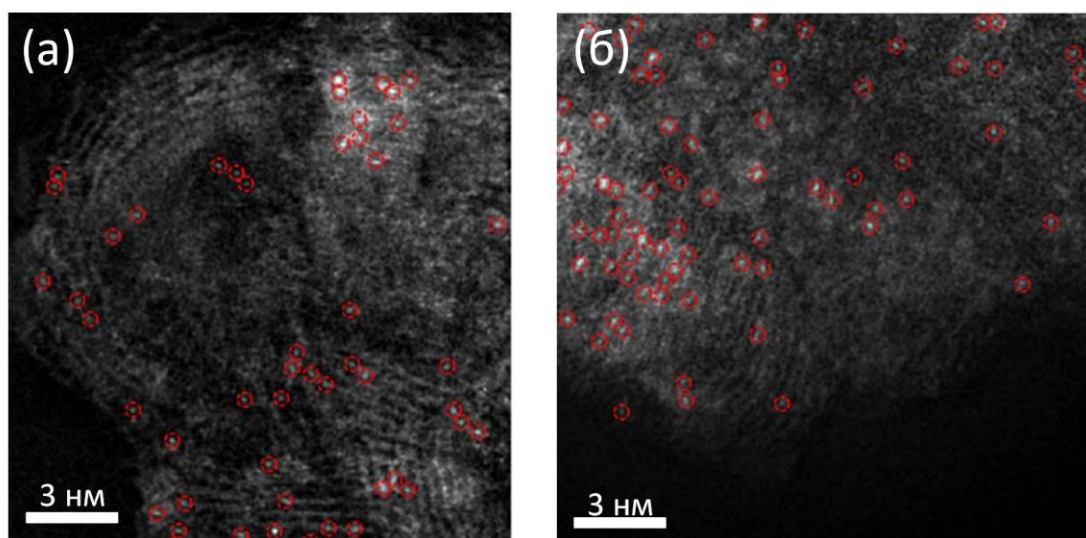


Рисунок 6.3.1 СПЭМ изображения различных участков образца одноатомного катализатора на основе Fe и h-BN.

На изображениях поверхности наночастиц BN видны равномерно распределённые одиночные атомы железа. Средняя поверхностная плотность составляет порядка 10^{-13} атомов на 100 nm^2 . Наночастицы железа при этом практически не наблюдаются, что подтверждает атомарный характер закрепления железа на носителе.

Каталитические испытания в реакции гидрирования CO_2 проводили при давлении 20 бар. Удельная активность одноатомного катализатора в пересчёте на моль железа оказалась высокой, около 44 моль CO_2 на моль Fe в час при 200°C , что составляет около $\sim 0,8$ моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Fe} \cdot \text{ч}^{-1}$ и превышает значения, характерные для многих систем с активной фазой в виде наночастиц. Наиболее высокое достигнутое значение конверсии составило 12% при 360°C . Высокая удельная активность закономерна для одноатомной системы: практически

каждый атом железа доступен для реакции и выступает активным центром, тогда как в наночастицах в реакции участвуют только поверхностные атомы.

Основным продуктом реакции является CO. В случае одноатомного катализатора на основе Fe образование карбидов, способствующих выходу углеводородов, затруднено. Вместе с тем при повышении температуры реакции для этого образца всё же наблюдается образование до 20 % углеводородов. Данный результат может быть объяснён формированием небольшого количества наночастиц непосредственно в ходе испытаний. Анализ образцов Fe-ox/BN и Fe-red/BN методом ПЭМ высокого разрешения после каталитических испытаний выявил образование наночастиц карбида Fe_5C_2 , что подтверждает высказанное предположение (Рисунок 6.3.2).

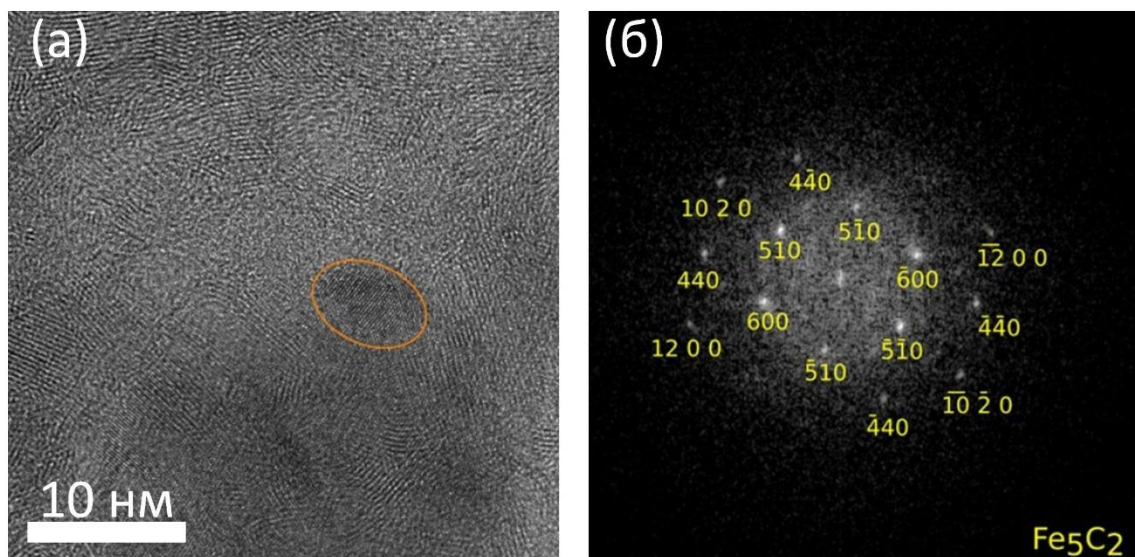


Рисунок 6.3.2 ПЭМ изображение (а) и соответствующий ему FFT паттерн (б) образца одноатомного катализатора на основе Fe и h-BN после каталитических испытаний.

Таким образом, наночастицы h-BN могут выступать носителем для железной активной фазы и в предельно диспергированном, одноатомном состоянии, обеспечивая достаточно стабильное закрепление изолированных атомов железа и высокую удельную каталитическую активность. Этот результат расширяет круг совместимых с h-BN активных фаз от биметаллических и оксидных наночастиц до отдельных атомов металла.

6.4 Влияние химического состояния поверхности носителя на гидрирование CO_2 : **Au/BN и Pt/BN**

Было показано, что наночастицы BN могут выступать носителем для активной фазы на основе неблагородных металлов, а также их сплавов с благородными металлами.

Отдельную задачу составляет установление пригодности h-BN как носителя для активной фазы, состоящей исключительно из благородных металлов. Золото и платина представляют два крайних случая по характеру взаимодействия с носителем и по механизму активации молекул реагентов. Систематическое сравнение золота и платины в одной каталитической реакции на одном носителе позволяет разделить вклады, обусловленные природой металла и свойствами подложки.

Настоящий раздел посвящён сравнительному исследованию четырёх каталитических систем: Au/BN и Pt/BN на основе исходных и предварительно окисленных НЧ BN [192]. Исходные наночастицы BN были получены плазмохимическим методом. Предварительно окисленные НЧ BN получали путем предварительного окисления поверхности в ходе кратковременного отжига на воздухе (1100 °C, 5 мин).

6.4.1 Адсорбция CO₂ на поверхности гетероструктурных материалов Au/BN и Pt/BN

Адсорбционную способность систем по отношению к CO₂ исследовали методом диффузного отражения в ИК-области (DRIFT) [192]. Химическое состояние поверхности определяет характер взаимодействия с CO₂: помимо кислотных центров, в его связывании могут участвовать основные центры. Поэтому изменение поверхности носителя способно влиять на удержание CO₂. Однако во всех исследованных образцах это взаимодействие оказалось слабым: при вакуумировании камеры при комнатной температуре сигнал CO₂ полностью исчезал из спектра. Можно предположить, что даже при наличии центров, способных взаимодействовать с CO₂, его связь с поверхностью носит преимущественно физический характер.

Количество адсорбированного CO₂ заметно возрастает при переходе к окисленному носителю. Для систем с НЧ Au оно увеличивается примерно вдвое, для систем с НЧ Pt – примерно на порядок (Рисунок 6.4.1). Такое различие отклика на окисление указывает на то, что окислительная обработка формирует на поверхности h-BN дополнительные центры адсорбции CO₂, а степень их влияния зависит от природы нанесённого металла. При этом по абсолютному количеству адсорбированного CO₂ образец с НЧ Au превосходит образец с НЧ Pt на одинаковых носителях. Таким образом поведение материала в отношении адсорбции CO и CO₂ заметно отличается.

Наблюдаемый рост адсорбции CO₂ на окисленном носителе согласуется с изложенными в разделе 4 представлениями об активации кислорода: кислородсодержащие группы и дефекты, формирующиеся на поверхности h-BN при окислении, выступают дополнительными центрами адсорбции молекул реагентов. Если в окислении CO эти центры участвуют в адсорбции и активации O₂, то по отношению к CO₂ они обеспечивают

рост числа адсорбционных центров основного и кислотно-основного типа, что и проявляется в увеличении количества адсорбированного CO_2 . При этом величина адсорбции CO_2 на НЧ Pt и Au по-разному меняется в зависимости от химического состояния носителя, что согласуется с установленной в разделе 4 разной чувствительностью этих металлов к состоянию носителя.

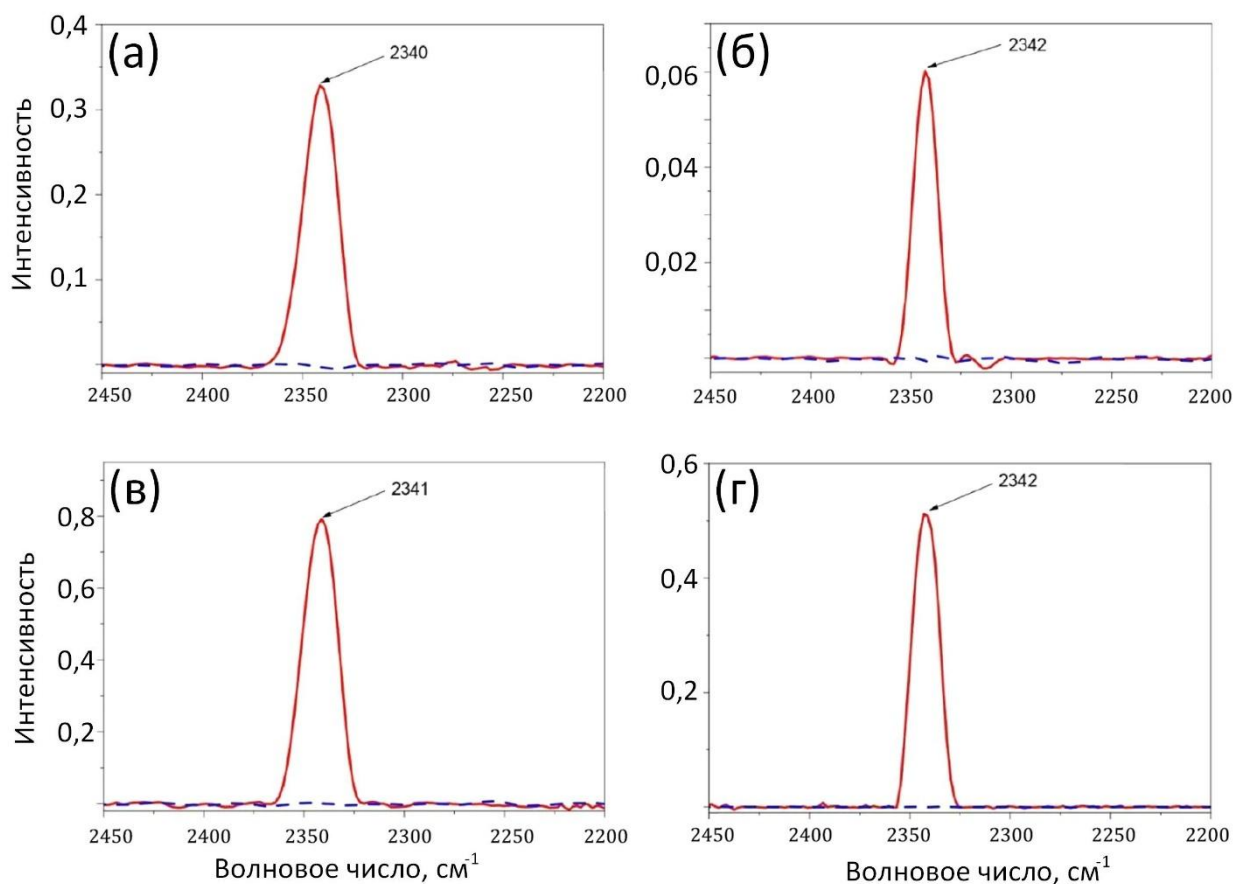


Рисунок 6.4.1 ИК спектры диффузионного отражения образцов на основе исходных НЧ BN (а,б) и предварительно окисленных (в,г) и НЧ Au (а,в) и Pt (б,г).

6.4.2 Структура Au/BN и Pt/BN на исходном и окисленном носителе

Структура и химическое состояние систем Au/BN и Pt/BN на исходном и окисленном носителе рассмотрены в разделе 4.2. Средний размер НЧ Au составляет 7 нм на исходном и 13 нм на окисленном носителе, НЧ Pt – 3 и 4 нм соответственно. Содержание благородного металла определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [192]. В системах на основе исходных НЧ BN содержание составило 4,4 масс.% Au и 3,5 масс.% Pt, тогда как в системах на основе окисленных НЧ BN – 2,6 масс.% Au и 2,8 масс.% Pt. Таким образом, при одинаковой загрузке содержание

благородных металлов в материалах на окисленном носителе оказывается ниже, чем на исходном.

6.4.3 Каталитическая активность и влияние химического состояния поверхности h-BN

Каталитические испытания проводили в проточном реакторе при давлении 30 атм и соотношении $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:2$ после активации образцов в токе водорода при 500 °С. Образцы с НЧ Pt проявляют более высокую активность по сравнению с образцами с НЧ Au во всём интервале температур 285–365 °С. При 365 °С производительность по CO_2 составляет 14,3 для Pt/BN и 1,6 моль·кг⁻¹·ч⁻¹ для Au/BN [192]. В случае применения окисленного носителя активность образцов возрастает: до 21,1 моль·кг⁻¹·ч⁻¹ для НЧ Pt и 3,7 моль·кг⁻¹·ч⁻¹ для НЧ Au (Рисунок 6.4.2). Стоит отметить, что рост активности на окисленном носителе достигается при меньшем содержании активной фазы. Из этого следует, что повышение активности при использовании окисленного носителя связано с химическим состоянием поверхности h-BN.

Это наблюдение хорошо согласуется с результатами ИК в атмосфере CO_2 . Увеличение адсорбции CO_2 на окисленном носителе (примерно двукратное для НЧ Au и десятикратное для НЧ Pt) согласуется с ростом каталитической активности при окислении. Можно предположить, что в результате окисления h-BN появляются новые активные центры, действующие как в отношении кислорода в окислении CO, так и в отношении CO_2 в реакции гидрирования. Вместе с тем, данные активные центры проявляются не сами по себе, а в присутствии активной фазы. Более выраженный эффект окисления носителя для систем Pt/BN согласуется с большей чувствительностью платины к состоянию носителя, установленной в разделе 4.

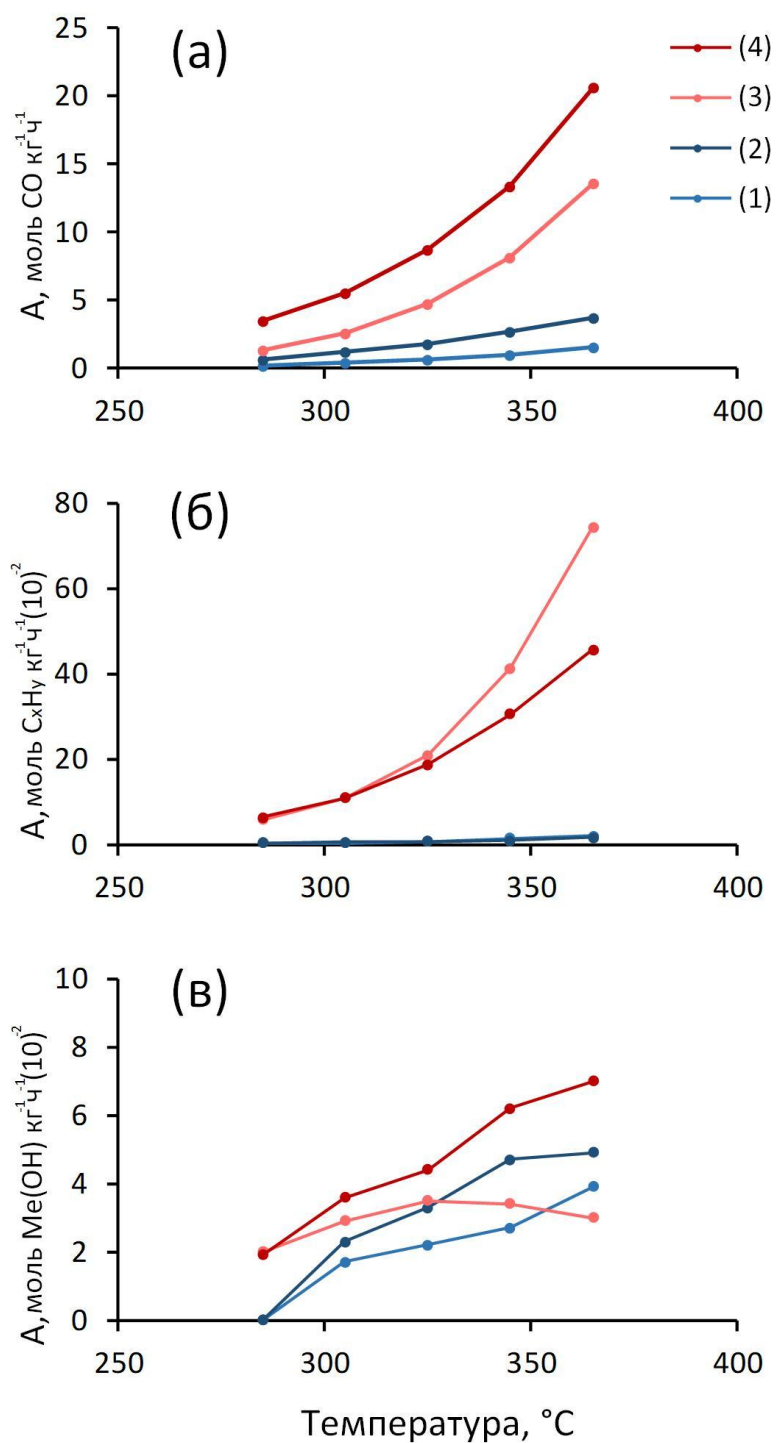


Рисунок 6.4.2 Зависимость производительности образцов исходных (1,3) и окисленных (2,4) НЧ BN с НЧ Au (1,2) и Pt (3,4) по отношению к CO (а), углеводородам (б) и метанолу (в).

Температурные зависимости выхода отдельных продуктов позволяют охарактеризовать маршрут реакции. Основным продуктом на всех системах остаётся CO, выход которого монотонно возрастает с температурой, что отвечает обратной реакции водяного газа [281]. Распределение остальных продуктов для Au и Pt различно и указывает

на разные лимитирующие стадии. Для систем на основе Au выход углеводородов мал и слабо зависит от окисления носителя, тогда как выход СО и метанола при в случае окисленных НЧ BN возрастает. Можно предположить, что для НЧ Au лимитирующей стадией является активация CO_2 . Слабая диссоциативная хемосорбция водорода ограничивает глубокое восстановление и рост цепи, поэтому реакция останавливается преимущественно на СО. Окисление носителя увеличивает выход СО и метанола за счёт роста числа центров адсорбции CO_2 , но не смещает реакцию в сторону углеводородов.

Для систем на основе Pt распределение продуктов чувствительно к состоянию носителя. На исходном носителе выход углеводородов резко возрастает с температурой, а выход метанола выходит на плато или снижается. Это указывает на более глубокое гидрирование, достигаемое в результате более интенсивной активации водорода на НЧ Pt. На окисленном носителе рост выхода углеводородов при высоких температурах ослабевает, а выход метанола возрастает монотонно. Такое смещение указывает на то, что кислородсодержащие центры окисленного носителя стабилизируют кислородсодержащие промежуточные продукты.

6.5 Влияние h-BN на активацию наночастиц высокоэнтропийных оксидов

Все рассмотренные выше активные фазы состояли из одного или двух компонентов. При этом отдельный интерес представляет многокомпонентная оксидная фаза, такая как высокоэнтропийный оксид (ВЭО). Установление особенностей взаимодействия между НЧ BN, полученными шаровым размолотом МЧ BN, и активной фазой в виде многокомпонентного (высокоэнтропийного) оксида является важной задачей. В ВЭО пять металлов (хром, марганец, железо, кобальт и никель) находятся в одной кристаллической решётке типа шпинели состава $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$. Такая фаза сама по себе обладает высокой термической и структурной устойчивостью, благодаря низкой скорости самодиффузии, что делает актуальным вопрос о том, нуждается ли активная фаза в виде наночастиц высокоэнтропийного оксида в носителе и каким образом h-BN влияет на её поведение в гидрировании CO_2 .

6.5.1 Структура и фазовый состав высокоэнтропийного оксида

Наночастицы высокоэнтропийного оксида без носителей получали золь-гель-методом с последующим прокаливанием на воздухе. По данным РФА полученный материал представлен единственной оксидной фазой со структурой шпинели (пространственная группа $\text{Fd}3\text{m}$). Признаков расслоения на отдельные оксиды или

сегрегации компонентов не обнаружено, что свидетельствует о формировании оксида без фазового разделения при выбранной температуре прокаливания (Рисунок 6.5.1).

ПЭМ высокого разрешения подтвердила шпинельное строение частиц: на изображениях атомного разрешения регистрируется характерное межплоскостное расстояние около 0,473 нм, отвечающее плоскости (111), а анализ картины быстрого преобразования Фурье выявляет наряду с отражениями {111} рефлекссы {220} и {311} с межплоскостными расстояниями около 0,296 и 0,249 нм, типичными для пространственной группы $Fd\bar{3}m$ (Рисунок 6.5.2).

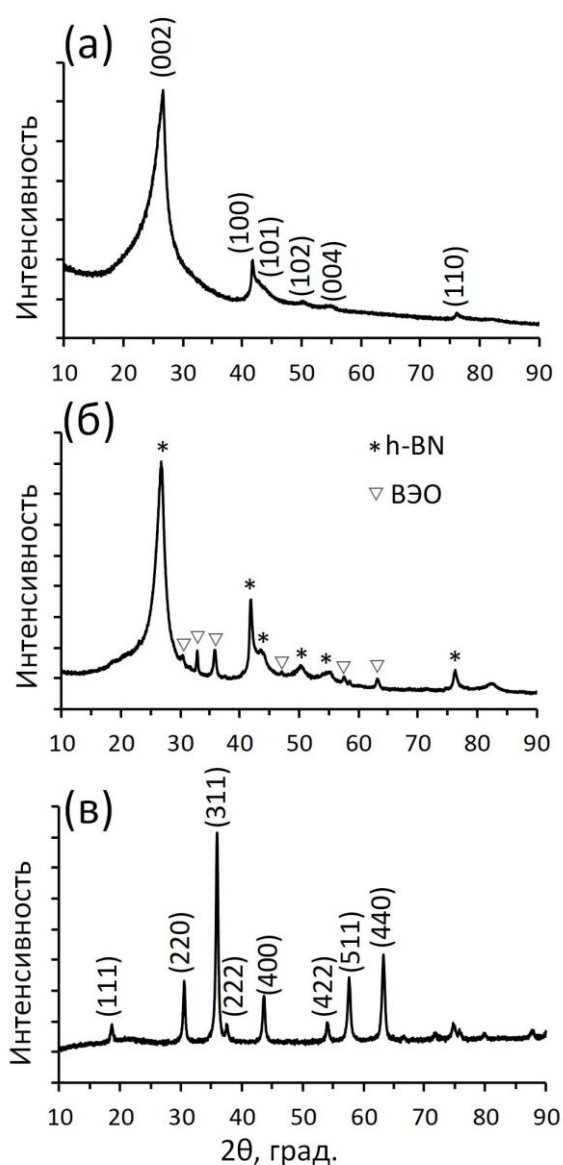


Рисунок 6.5.1 Рентгенограммы образцов исходных НЧ BN (а), гетерогенных структур ВЭО/BN (б) и НЧ ВЭО (в).

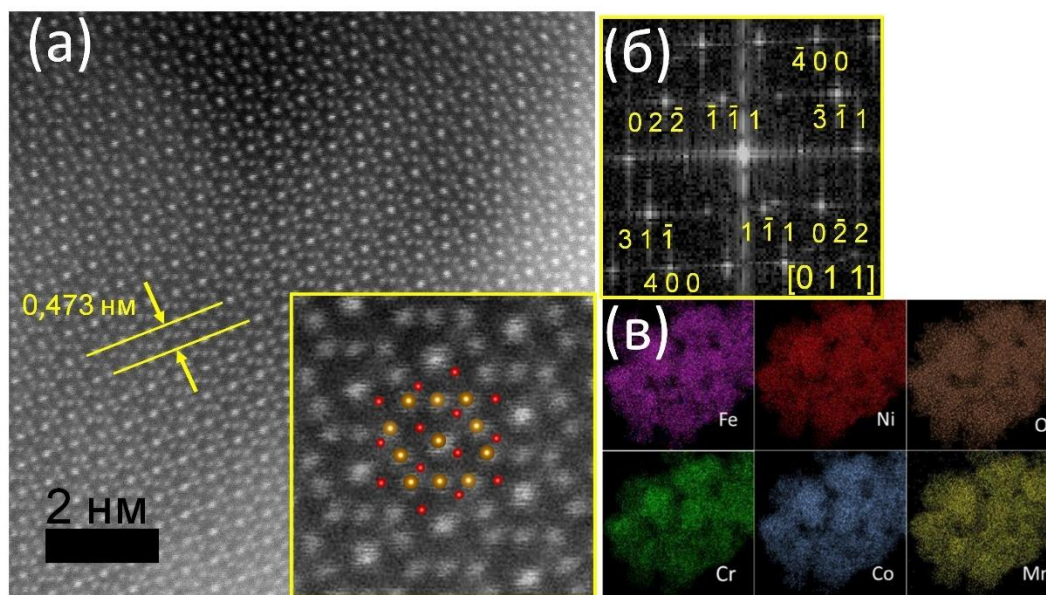


Рисунок 6.5.2 СПЭМ изображение атомного разрешения (а), соответствующий ему FFT паттерн (б) и карты распределения элементов для образца НЧ ВЭО (в).

Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия позволили установить полиэдрическую морфологию наночастиц и их размеры в диапазоне 10–90 нм при преобладающем диаметре около 35 нм. ЭДС-картирование показало равномерное распределение всех пяти металлов в объёме частиц при отсутствии признаков ликвации, а количественный анализ дал состав, близкий к эквиаtomному, что отвечает условию образования высокоэнтропийного материала. В ИК-спектрах наночастиц без носителей присутствует единственный пик колебаний связей металл–кислород при 587 см^{-1} , согласующаяся с представлением о единой оксидной фазе.

В ИК-спектре гетероструктуры наряду с пиком от колебаний металл–кислород при 587 см^{-1} появлялись характерные для h-BN пики при 796 и 1379 см^{-1} . Каких-либо новых пиков при этом не возникало, что указывает на отсутствие образования новых химических связей между оксидом и носителем при осаждении (Рисунок 6.5.3). Удельная поверхность носителя, определённая методом БЭТ, составила $256,07\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, тогда как у наночастиц оксида без носителей она составляла $30,86\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. У гетероструктурного материала удельная поверхность оказалась близкой к последнему значению (около $35,15\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) и существенно ниже, чем у чистого носителя (Рисунок 6.5.4).

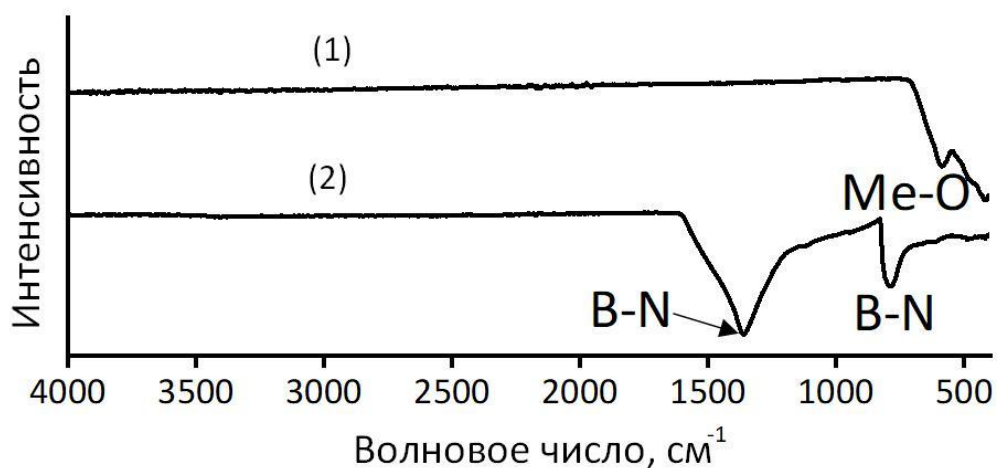


Рисунок 6.5.3 ИК спектры образцов НЧ ВЭО (1) и ВЭО/BN (2).

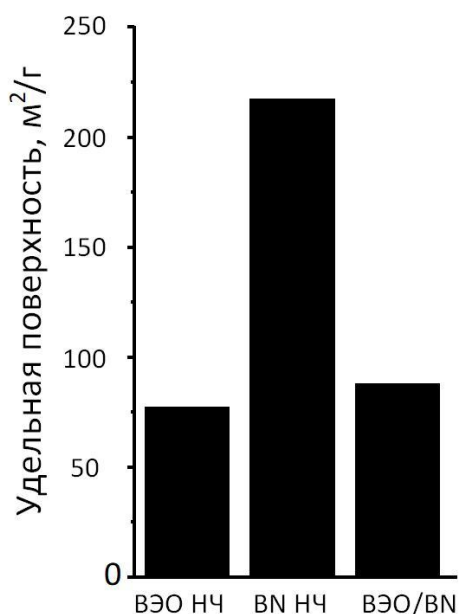


Рисунок 6.5.4 Удельная поверхность НЧ ВЭО, BN и гетерогенных структур ВЭО/BN.

Первые сведения о том, что контакт с носителем изменяет поведение оксида в восстановительной среде, были получены при термогравиметрическом анализе в атмосфере водорода. При выдержке при 500 °С НЧ ВЭО без носителя продолжали заметно терять массу, что отвечает восстановлению оксида, тогда как у гетероструктурного материала этот процесс практически не проявлялся: её термогравиметрическая кривая близка к кривой НЧ BN (Рисунок 6.5.5).

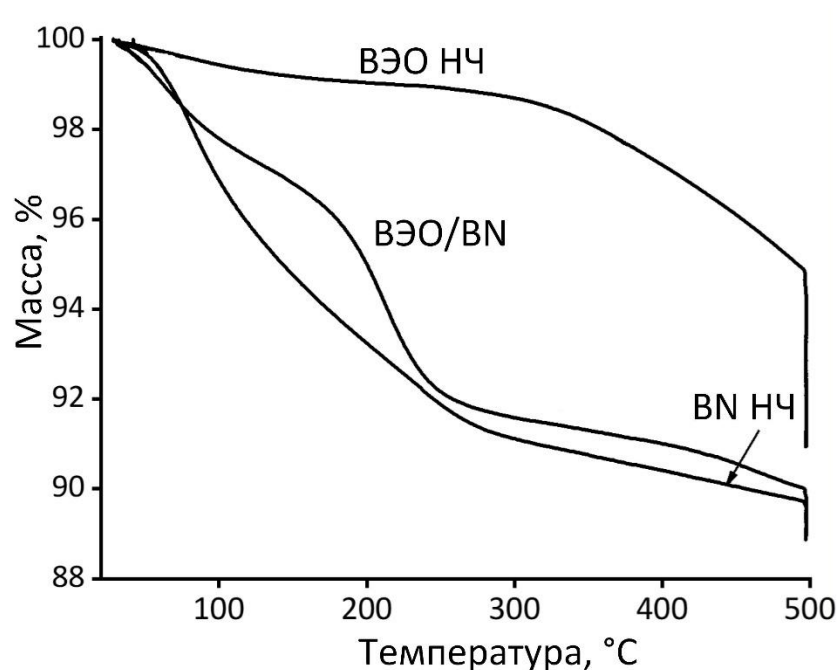


Рисунок 6.5.5 Зависимость изменения массы от температуры образцов НЧ ВЭО, BN и гетерогенных структур ВЭО/BN в среде водорода.

Таким образом, установлено, что наночастицы высокоэнтропийного оксида, находящиеся на поверхности h-BN, существенно менее склонны к восстановлению, чем те же частицы без носителя.

6.5.2 Каталитические свойства и инкубационный период ВЭО/BN

Различие в восстанавливаемости прямо отразилось на каталитических свойствах. Для наночастиц без носителя активация при 500 °C оказалась оптимальной: конверсия CO_2 достигала около 40 % уже при 260 °C и возрастала до 46 % при 380 °C – значения, близкого к предельно возможному при использованном соотношении $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2$. Активация при 400 °C оказывалось недостаточным для полного формирования активной фазы, а при 600 °C наблюдалось ускоренное спекание частиц, так что в обоих случаях конверсия при 290 °C не превышала 10–14 %. Предполагается, что при активации наночастиц высокоэнтропийного оксида конкурируют два процесса: формирование активной фазы, повышающее эффективность, и агломерация частиц, снижающая доступность активных центров (Рисунок 6.5.6). Стоит отметить, что НЧ ВЭС демонстрируют исключительно высокую конверсию CO_2 при $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2$. Это особенно выражено при сравнении с другими многокомпонентными системами, характеризующимися сопоставимой или более низкой конверсией при более высоком соотношении H_2/CO_2 [282–284]. Соотношение H_2/CO_2 , равное 2, не является стехиометрическим, что обуславливает дефицит водорода.

Следовательно, величина конверсии 46% фактически близка к максимально достижимой в данных условиях.

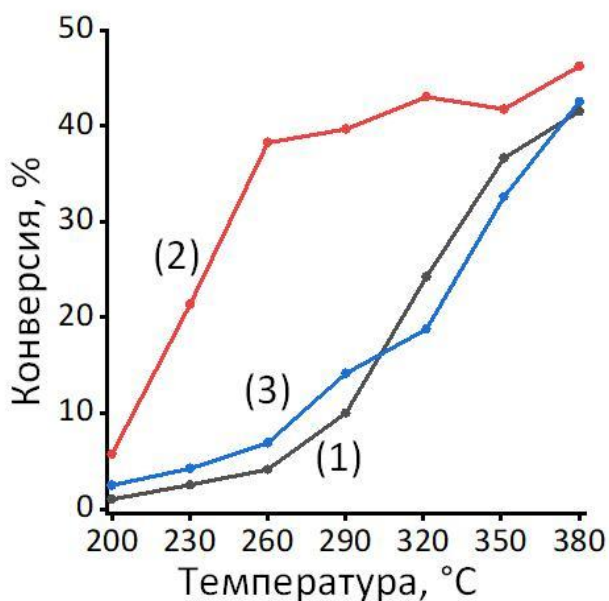


Рисунок 6.5.6 Зависимость конверсии CO₂ от температуры испытаний для образцов НЧ ВЭО, активированных при различных температурах: 400 °C (1), 500 °C (2), 600 °C (3).

Гетероструктурный катализатор проявил заметно меньшую активность: конверсия при 380 °C достигала 20 % по мере повышения температуры активации от 400 до 600 °C. Существенно, что с ростом температуры активации активность не снижалась, а монотонно возрастала. Отсутствие спада свидетельствует о том, что агломерации наночастиц оксида не происходит, по всей видимости, благодаря стабилизирующему действию носителя. Вместе с тем непосредственный контакт наночастиц оксида с поверхностью h-BN затрудняет их активацию, для которой требуются более высокие температуры (Рисунок 6.5.7).

После активации при 500 °C и выше по данным РФА в системе формировалась новая фаза, отвечающая, по всей видимости, многокомпонентному сплаву. При более низких температурах активации её содержание было незначительным, что и объясняет более низкую активность в этих условиях.

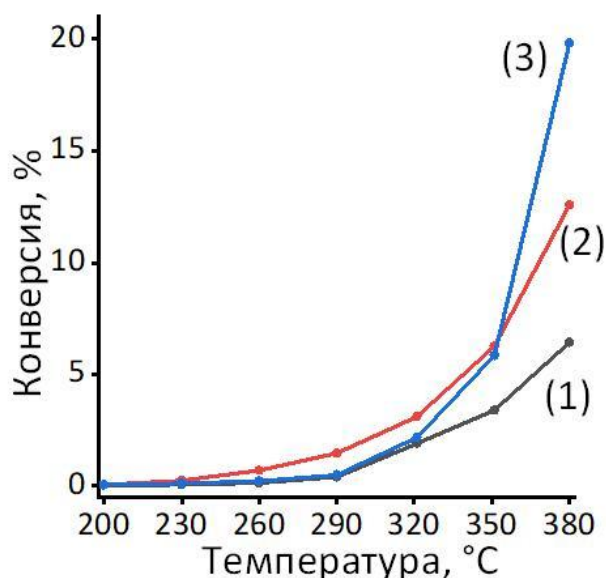


Рисунок 6.5.7 Зависимость конверсии CO₂ от температуры испытаний для образцов гетерогенных структур ВЭО/BN, активированных при различных температурах: 400 °C (1), 500 °C (2), 600 °C (3).

На наночастицах ВЭО без носителя, полностью перешедших в активное состояние, реакция протекала преимущественно по механизму Сабатье, и основным продуктом являлся метан. В случае гетероструктурного материала заметную долю продуктов (около 30 %) составлял монооксид углерода, образующийся по механизму обратной реакции водяного газа, причём при низкой конверсии доля СО была наибольшей. В небольших количествах фиксировались и более тяжёлые углеводороды вплоть до C₄H₁₀. Таким образом, менее активный катализатор на носителе смещал селективность в сторону СО и обеспечивал образование более тяжёлых углеводородов, что согласуется с общей тенденцией к преобладанию обратной реакции водяного газа на менее активной поверхности.

Количественную меру этого различия дали кинетические измерения в дифференциальном режиме для образцов, активированных при 500 °C. Скорость реакции на НЧ ВЭО без носителя (около 3,1 ммоль CO₂·г⁻¹·с⁻¹ при 350 °C) примерно на два порядка превышала скорость на гетероструктурном материале (около 0,025 ммоль CO₂·г⁻¹·с⁻¹). При этом кажущаяся энергия активации у гетероструктурного материала оказалась ниже, чем у частиц без носителя (79,7 против 105,9 кДж/моль). Сочетание более низкого барьера с более низкой скоростью показывает, что определяющую роль играет не сам активационный барьер, а число и природа доступных активных центров, а также то, какая именно реакция преобладает на поверхности. На менее активной поверхности гетероструктурного материала, обогащённой границами раздела оксид–носитель, преимущественно протекает

обратная реакция водяного газа с образованием СО [285], тогда как на полностью восстановленной поверхности частиц без носителя доминирует метанирование по Сабатье [286]. Соответственно последовательность нарастания энергетических барьеров отражает переход от преимущественного образования СО к преобладанию CH_4 .

Наиболее выражено влияние носителя проявилось при испытаниях на стабильность, проводившихся в течение 48 ч при 320 °С. НЧ ВЭО без носителя сохраняли высокую конверсию на уровне около 45 % на протяжении всего периода испытаний, более того, их активность несколько возрастала после первых 4–6 ч работы при устойчивой селективности по метану, что отвечает высокой химической стабильности и медленной диффузии в высокоэнтропийных материалах, препятствующим спеканию частиц при длительной работе (Рисунок 6.5.8).

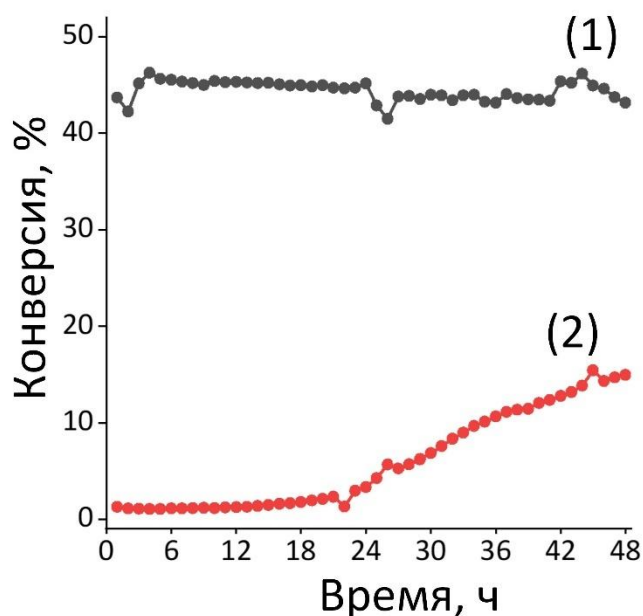


Рисунок 6.5.8 Зависимость конверсии CO_2 от времени испытаний 320 °С образцов НЧ ВЭО (1) и гетерогенных структур ВЭО/BN.

Гетероструктурный катализатор в течение первых примерно 24 ч оставался малоактивным, после чего конверсия начинала расти и к концу испытания достигала 15 %, не выходя на плато. Одновременно существенно менялось распределение продуктов, если в начале, при низкой конверсии, преобладал СО при малом содержании метана, то в интервале примерно от 12 до 32 ч соотношение становилось обратным (Рисунок 6.5.9).

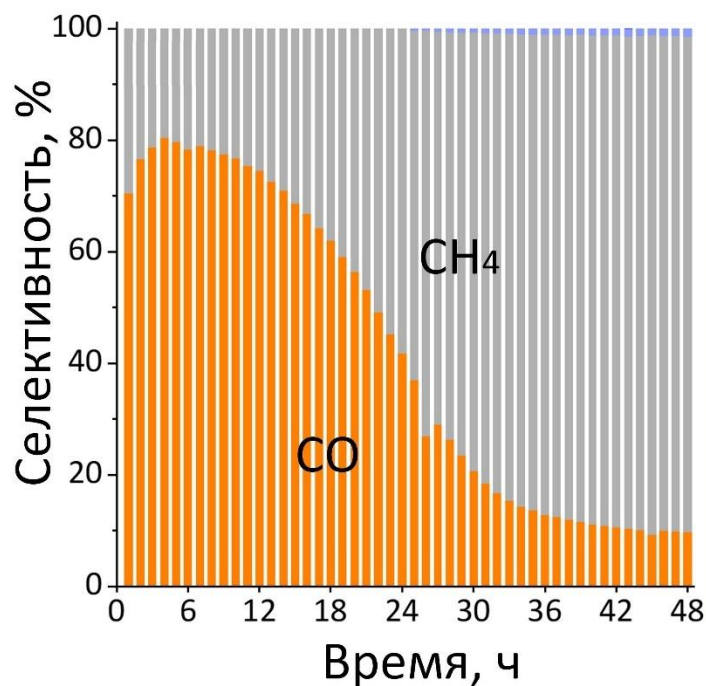


Рисунок 6.5.9 Зависимость селективности по различным продуктам реакции от времени испытаний при 320 °С образца гетерогенных структур ВЭО/BN.

По всей видимости, в ходе длительных испытаний постепенно завершалась активация гетероструктурного катализатора, что сопровождалось сменой преобладающего механизма от обратной реакции водяного газа к процессу Сабатье. Длительный период низкой активности с последующим устойчивым её нарастанием представляет собой инкубационный период катализатора, обусловленный тем, что носитель замедляет восстановление наночастиц оксида. Схожие наблюдения были сделаны в отношении системы FeIn/Al₂O₃ [287]. Более высокая концентрация промотирующей добавки In приводила к замедленному формированию активных фаз. Инкубационный период также наблюдали для систем Ru/Al₂O₃ и Ru/SiO₂ в реакции метанирования CO₂ [288]. Эта особенность была связана с эффектом сильного взаимодействия металл–носитель (SMSI) между Ru и оксидной подложкой. Также было показано, что природа носителя может играть определяющую роль. Так, в случае осаждения НЧ Ru на поверхности CeO₂ инкубационный период отсутствовал.

Природу инкубационного периода прояснили измерения температурно-программируемого восстановления и окисления. У частиц без носителя основное поглощение водорода происходило при 470, 530 и 650 °С, причём низкотемпературные максимумы отвечают восстановлению менее устойчивых оксидов никеля и кобальта, а высокотемпературный – восстановлению оксидов железа (Рисунок 6.5.10).

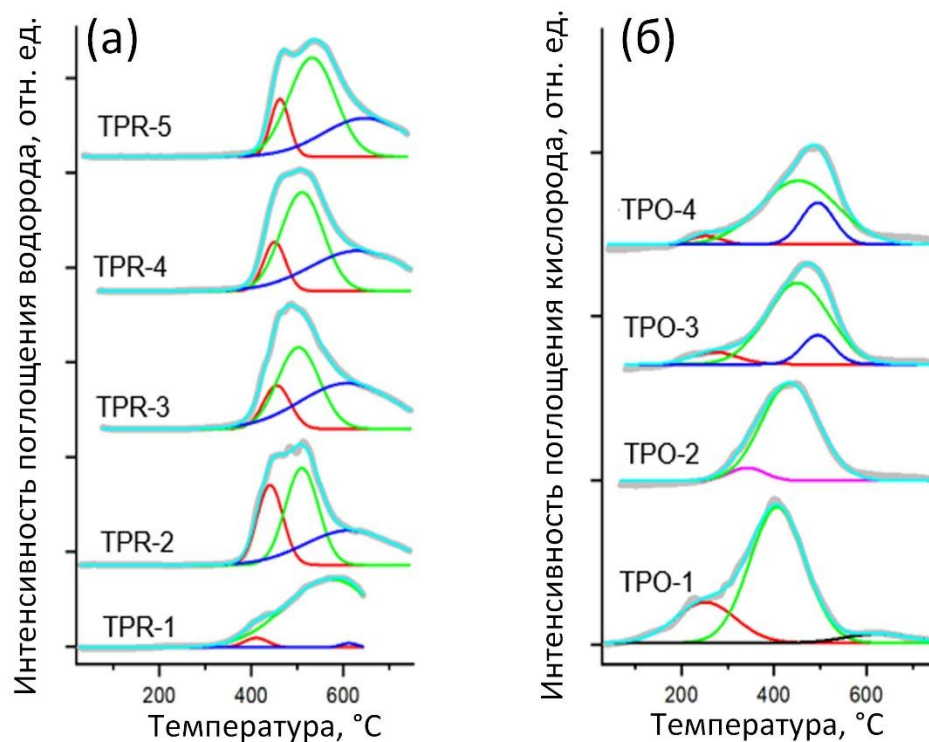


Рисунок 6.5.10 Зависимость поглощения водорода (а) и кислорода (б) для образца НЧ ВЭО в ходе последовательных циклов ТПВ и ТПО.

У гетероструктурного материала в первых циклах поглощение водорода в интервале 200–600 °С полностью отсутствовало. Только при повышении температуры возникал пик при 720–750 °С, смещавшийся в последующих циклах к 800 °С при снижении его интенсивности (Рисунок 6.5.11).

Заметное поглощение водорода при низких температурах, отвечающее восстановлению наиболее легко восстановимых компонентов (кобальта и никеля), появлялось только к третьему циклу, и именно эта задержка соответствует низкой активности катализатора на начальном этапе испытаний. Дополнительным свидетельством служит соотношение поглощённых катализатором объёмов водорода и кислорода за цикл: для частиц без носителя оно уже со второго–третьего цикла выходило на значение 2, отвечающее стехиометрии образования воды, тогда как для гетероструктурного материала даже после четвёртого цикла оставалось ниже 1,5. Это указывает на то, что часть водорода поглощается самим носителем h-BN, ограничивая восстановление наночастиц оксида.

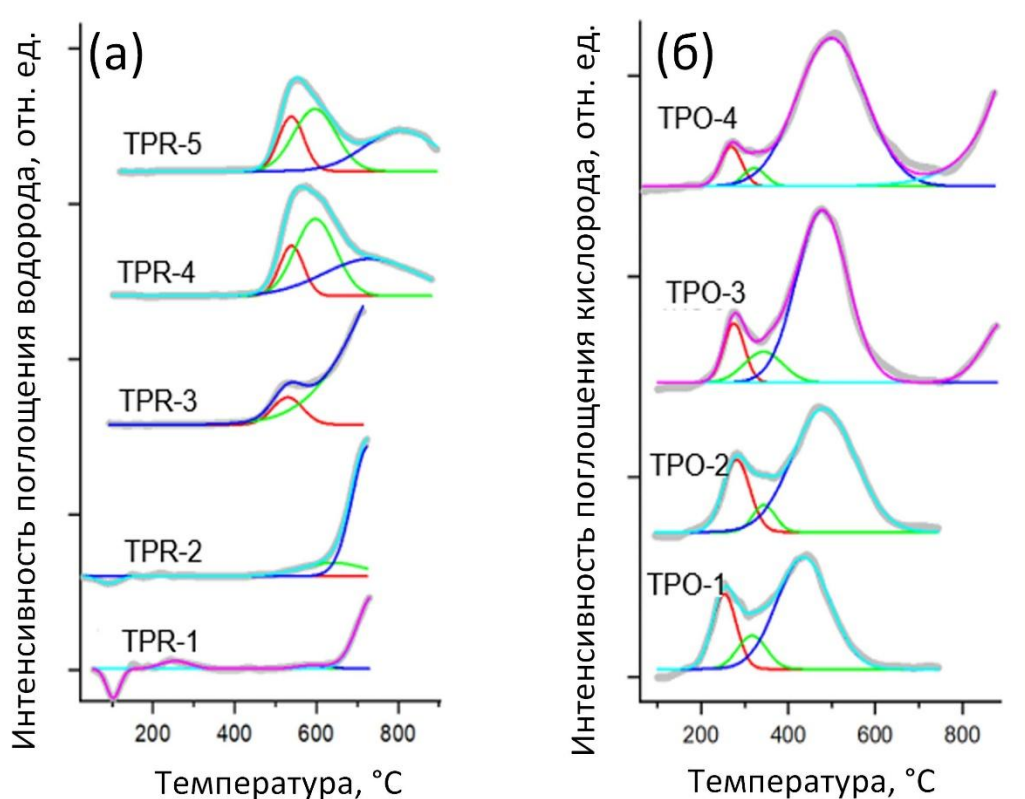


Рисунок 6.5.11 Зависимость поглощения водорода (а) и кислорода (б) для образца гетерогенных структур ВЗО/BN в ходе последовательных циклов ТПВ и ТПО.

Только при более высокой температуре и большем числе циклов носитель насыщается водородом, и восстановление оксидных частиц становится более полным. Профили температурно-программируемого окисления согласуются с этой картиной: у частиц без носителя максимумы поглощения кислорода располагались при 250, 450 и 495 °С, отвечая окислению никеля, кобальта и железа, а у гетероструктурного материала к основному пику при 498 °С добавлялись слабые максимумы при 280 и 410 °С и дополнительный пик в области 900–950 °С, связанный с окислением самого носителя.

Замедление активации активной фазы носителем связано с переносом водорода от оксидных частиц к дефектной поверхности h-BN. Наночастицы h-BN были получены высокоэнергетическим размолотом и обогащены дефектами, не ограничивающимися вакансиями азота. В рассмотренных выше системах, в частности, для наночастиц FePt на h-BN с вакансиями азота перенос водорода на носитель оказывал в целом положительное влияние, поскольку металлические частицы изначально пребывали в активном состоянии, и водородный обмен с носителем способствовал реакции. Можно предположить, что в случае высокоэнтропийного оксида перенос водорода к h-BN обедняет наночастицы водородом, необходимым для их восстановления, и тем самым замедляет формирование металлических активных центров. Поэтому роль носителя в данном случае оказывается

двойственной: h-BN не ускоряет, а заметно замедляет выход катализатора на рабочий режим, формируя выраженный инкубационный период, но одновременно предохраняет исходную структуру оксида от агломерации и изменяет сам характер развития каталитических свойств во времени.

Полученные результаты позволяют ответить на вопрос о необходимости носителя для наночастиц высокоэнтропийного оксида. В отличие от рассмотренных выше систем с металлическими активными фазами, носитель h-BN не улучшает каталитических характеристик: он затрудняет восстановление оксида и замедляет выход катализатора на рабочий режим, формируя выраженный инкубационный период. Вместе с тем h-BN влияет на характер изменения свойств: активность катализатора устойчиво нарастает по ходу испытания, а состав продуктов смещается от CO, образующегося по обратной реакции водяного газа, к метану, получаемому по процессу Сабатье. Наночастицы высокоэнтропийного оксида без носителя, напротив, сочетают высокую конверсию, селективность по метану и длительную стабильность без какого-либо носителя, что свидетельствует о собственных преимуществах многокомпонентного состава такой активной фазы. Можно предположить, что при более длительной работе активность катализатора на носителе будет возрастать и далее, однако в исследованном диапазоне условий именно наночастицы высокоэнтропийного оксида без носителя обеспечивают оптимальное сочетание активности, селективности и устойчивости.

Заключение по главе

На примере системы Fe/BN показано, что высокоэнергетический шаровой размол может служить инструментом одновременного формирования дефектной структуры носителя и активной фазы на основе железа. Умеренный размол вызывает диспропорционирование FeO с образованием металлического железа и магнетита, а интенсивный размол приводит к формированию нитрида ζ -Fe₂N за счёт взаимодействия с азотом, высвобождающимся при частичном разложении решётки h-BN. При активации в смеси CO₂/H₂ нитрид превращается в карбиды Fe₃C и Fe₅C₂, смещая селективность от CO к углеводородам, тем самым интенсивность размола позволяет контролировать тип активной фазы и распределение продуктов реакции.

Установлено, что активная фаза в форме наночастиц на основе Fe может быть сформирована на носителе h-BN через введение промежуточного соединения со слоистой структурой, ферригидрита железа (Fh), тесно контактирующего с наночастицами h-BN. Зародышеобразование частиц активной фазы регулируется малыми добавками серебра: при малом содержании серебро выступает центрами зародышеобразования, обеспечивая

наименьший размер НЧ железа (~8 нм после активации) и наибольшую активность, тогда как при высоком содержании формируются структуры ядро–оболочка Fe@Ag, снижающие доступность активных центров. По данным термопрограммируемого восстановления серебро препятствует окислению железа. При длительных испытаниях на поверхности НЧ образуются карбиды, что сопровождается ростом активности и селективности по олефинам.

Показано, что НЧ BN перспективны как носитель для активной фазы на основе железа и в предельно диспергированном, одноатомном состоянии. Одноатомный катализатор Fe/BN, содержащий равномерно распределённые одиночные атомы железа (~10–13 атомов на 100 нм²), при отсутствии кристаллических активных фаз и демонстрирует высокую удельную активность (~0,8 моль CO₂ · г⁻¹ Fe · ч⁻¹ при 200 °C) с основным продуктом CO.

Установлено, что каталитическая активность систем на основе h-BN в гидрировании CO₂ определяется совместно природой активной фазы и химическим состоянием поверхности носителя. Системы на основе Pt проявляют более высокую активность, чем системы на основе Au, вследствие более интенсивной активации водорода на платине и её большей чувствительности к химическому состоянию поверхности носителя.

На примере высокоэнтропийного оксида (CrMnFeCoNi)₃O₄ установлено, что роль носителя может быть неоднозначной: h-BN стабилизирует исходную структуру оксида и препятствует агломерации, но одновременно замедляет его восстановление и выход на рабочий режим, т.е. приводит к появлению инкубационного периода (до ~24 ч). Замедление, вероятно, связано с переносом водорода от оксидных частиц к дефектной поверхности h-BN. Стоит отметить, что по ходу испытания активность устойчиво нарастает, а селективность смещается от CO (обратная реакция водяного газа) к метану (процесс Сабатье).

Варьирование способа введения активной фазы, степени её диспергирования, природы металла и состояния поверхности носителя служит средством управления дисперсностью, устойчивостью и селективностью катализатора, а взаимодействие носителя с активной фазой, в частности перенос водорода в структуру h-BN, может как способствовать каталитическому процессу, так и замедлять активацию катализатора, что необходимо учитывать при разработке катализаторов на основе h-BN.

Заключение и выводы

В настоящей работе проведено систематическое исследование гексагонального нитрида бора в качестве носителя активных фаз различной природы в окислительных и восстановительных каталитических процессах. Исследованы активные фазы на основе однокомпонентных металлических, биметаллических, оксидных, многокомпонентных частиц и отдельных атомов в реакциях окисления CO, гидрирования CO₂, а также связанных процессах (окисление и риформинг метанола). Установлены закономерности влияния химического состояния поверхности, дефектной структуры и морфологии h-BN на формирование и структурное состояние активной фазы, а также на её поведение в условиях каталитического процесса.

1. Химическое состояние поверхности h-BN определяет характер взаимодействия носителя с активной фазой и её каталитические свойства. В системе Ag/BN, окисление поверхности с образованием слоя B₂O₃ и групп В–О позволяет регулировать концентрацию формирующихся наночастиц Ag и приводит к формированию границы раздела В–О–Ag, на которой создаются условия для адсорбции и активации молекулярного кислорода, что определяет повышение активности Ag/BN в окислении CO и достижение 100% конверсии CO и метанола при температуре ~200 °C. Показано, что новые активные границы раздела могут быть созданы путем формирования на поверхности h-BN второго компонента, такого как MgO. В присутствии MgO адсорбированный кислород проявляет большую электрофильность и активность, поэтому система Ag/MgO/BN превосходит Ag/BN по каталитическим свойствам в реакции окисления CO. Предварительное окисление поверхности повышает адсорбцию CO₂ на катализаторах Pt/BN и его активность в гидрировании CO₂.
2. Дефектная структура и морфология h-BN определяют формирование, распределение и стабильность активной фазы. Наночастицы h-BN в форме изогнутых нанолистов ограничивают рост наночастиц Ag и FePt. Установлено, что наночастицы h-BN более эффективны в стабилизации наночастиц Ag по сравнению с микрочастицами h-BN. Наночастицы h-BN ограничивают рост наночастиц Ag, в результате чего их средний размер составляет 10–15 нм, в то время как на поверхности микрочастиц их размер составляет 30–40 нм. Установлен механизм стабилизации наночастиц FePt изогнутыми слоями h-BN с образованием незамкнутых оболочек FePt@BN, который препятствует укрупнению активной фазы и обеспечивает высокую конверсию в гидрировании CO₂ на уровне 33% при кратковременных испытаниях при 380 °C.
3. Показана возможность синтеза одноатомных (Pt, Fe) катализаторов на основе h-BN и BNO. Одноатомные катализаторы Pt/BNO и Fe/BN проявляют выраженную

каталитическую активность, достигая производительности в $\sim 0,8$ моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Fe} \cdot \text{ч}^{-1}$ в гидрировании CO_2 и $1270,6$ моль $\text{CO} \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 400°C в окислении CO . Высокая активность материала обусловлена наиболее полным участием атомарно диспергированной активной фазы в каталитическом процессе.

4. Установлено, что h-BN инициирует процесс переноса водорода между активной фазой и носителем. Частицы h-BN выполняют функцию резервуара водорода, а наночастицы FePt обеспечивают его диссоциацию и передачу. Перенос водорода к носителю снижает температуру химического упорядочения FePt и способствует формированию фазы L_{10} , что свидетельствует о влиянии носителя не только на дисперсность активной фазы, но и на протекание в ней фазовых превращений. Формирование упорядоченной фазы L_{10} сказывается на каталитических свойствах, причём по-разному в зависимости от морфологии носителя. На микрочастицах BN упорядочение в укрупнённых НЧ FePt сопровождается ростом конверсии в ходе длительных испытаний (от $\sim 13,5$ до $\sim 18\%$), тогда как на наночастицах BN высокая стабилизирующая способность носителя удерживает активную фазу в неизменном состоянии, и материал сохраняет стабильно высокую конверсию ($\sim 21\%$) без снижения на всём периоде испытаний. Этот механизм играет важную роль при выборе условий активации. Так, активация FePt/BN в водороде приводит к падению каталитических свойств и достижению полной конверсии CO при $\sim 250^\circ\text{C}$, что связано с адсорбцией водорода на активных центрах. В то же время активация в среде гелия позволяет достичь 100% конверсии CO уже при $\sim 150^\circ\text{C}$, причём температура начала реакции составляет менее 100°C , что характеризует FePt/BN как низкотемпературный катализатор окисления CO .
5. Установлено, что h-BN перспективен в качестве носителя широкого спектра активных фаз в окислительных и восстановительных процессах. Для систем на основе Ag, Au, Pt, FePt, Fe_3O_4 , Ni–Cu, Fe и высокоэнтропийного оксида показана возможность управления дисперсностью, фазовым состоянием, устойчивостью и каталитическими свойствами активной фазы. При этом характер взаимодействия h-BN с активной фазой определяется её природой. На примере системы ВЭО/BN, где в качестве активной фазы выступают наночастицы высокоэнтропийного оксида $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$ показано, что стабилизация активной фазы сопровождается замедлением её восстановления и формированием инкубационного периода активации. При длительных испытаниях при 320°C инкубационный период, в ходе которого конверсия CO_2 не превышает 5% длится около 24 ч, после чего конверсия возрастает и за следующие 24 ч достигает 15%.

Благодарности

Автор выражает искреннюю глубокую благодарность сотрудникам Научно-исследовательского центра «Неорганические наноматериалы» НИТУ МИСИС за помощь в синтезе образцов, проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Автор выражает благодарность коллективу Лаборатории сплавов с памятью формы НИТУ МИСИС за помощь в подготовке образцов, проведении механических испытаний, обсуждение результатов и помощь в изучении структуры.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективу Центра компьютерного моделирования неорганических и композитных наноразмерных материалов ИБХФ РАН за помощь в изучении структуры и механизмов реакций.

Автор благодарит сотрудников Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСИС-ИСМАН за обсуждение результатов и помощь в изучении структуры.

Автор выражает признательность коллективу Лаборатории нанохимии и экологии НИТУ МИСИС за обсуждение результатов и помощь в изучении каталитических свойств.

Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории электронографии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова за проведение исследований методом электронной микроскопии и помощь в интерпретации полученных данных.

Автор выражает благодарность сотрудникам Научно-исследовательского центра материаловедения Технологического университета Квинсленда за помощь в проведении исследований методом электронной микроскопии и обсуждении результатов работы.

Список сокращений и условных обозначений

Сокращения

БПФ	быстрое преобразование Фурье
БЭТ	метод Брунауэра–Эммета–Теллера (определение удельной поверхности)
ВЭО	высокоэнтропийный оксид
ВЭС	высокоэнтропийный сплав
ГЦК	гранецентрированная кубическая (решётка)
ГЦТ	гранецентрированная тетрагональная (решётка)
ДМФА	N,N-диметилформамид
ДТП	детектор по теплопроводности
ИК	инфракрасная спектроскопия
ИК-ДО	инфракрасная спектроскопия диффузного отражения
ИПС	изопропиловый спирт (изопропанол)
ИСП-МС	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
МЧ	микрочастица (микрочастицы)
НЧ	наночастица (наночастицы)
ОАК	одноатомный катализатор
ОКР	область когерентного рассеяния (размер)
ПВД	пламенно-ионизационный детектор
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПЭГ-400	полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СВС	самовоспламеняющийся синтез
СКР	спектроскопия комбинационного рассеяния света
СПЭМ	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ТО	термообработка (термическая обработка)

ТПВ	температурно-программируемое восстановление
ТПО	температурно-программируемое окисление
ФТШ	синтез Фишера–Тропша
A1	химически разупорядоченная фаза сплава FePt
B_{JH}	метод Барретта–Джойнера–Халенды (распределение пор по размерам)
BN	нитрид бора
BNO	оксинитрид бора
CO	монооксид углерода
CO₂	диоксид углерода
CTAB	цетилтриметиламмоний бромид
DFT	теория функционала плотности (density functional theory)
DFT-D3	теория функционала плотности с поправками Гримме D3 на дисперсионные взаимодействия
HAADF-СПЭМ	СПЭМ в режиме высокоуглового кольцевого тёмного поля (high-angle annular dark-field)
HEBM	высокоэнергетический шаровой размол (high-energy ball milling)
h-BN	гексагональный нитрид бора
L1₀	химически упорядоченная фаза сплава FePt
LSF	низкокремнезёмный фожазит (low-silica faujasite)
NEB	метод упругой ленты (nudged elastic band)
PAW	метод присоединённых плоских волн (projector augmented wave)
PROX	селективное окисление CO в присутствии водорода (preferential oxidation)
SMSI	сильное взаимодействие металл–носитель (strong metal-support interaction)
TOF	частота оборотов реакции (turnover frequency)
WGS	Реакция водяного газа (water-gas shift), r-WGS – обратная реакция водяного газа
Условные обозначения	
d	межплоскостное расстояние

2θ	угол дифракции (Брэгга)
H_c	коэрцитивная сила
T_{100}	температура полной (100 %) конверсии
P_m	удельная производительность в расчёте на массу активного металла
ΔE	изменение энергии (по данным расчётов DFT)

Список литературы

- [1] A. Lipp, K.A. Schwetz, K. Hunold, Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 5 (1989) 3–9. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90003-4).
- [2] R.T. Paine, C.K. Narula, Synthetic routes to boron nitride, *Chem. Rev.* 90 (1990) 73–91. <https://doi.org/10.1021/cr00099a004>.
- [3] C.J.H. Jacobsen, Boron Nitride: A Novel Support for Ruthenium-Based Ammonia Synthesis Catalysts, *J. Catal.* 200 (2001) 1–3. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3200>.
- [4] J.C.S. Wu, C.-Y. Chen, S.D. Lin, Boron nitride supported Pt catalyst for selective hydrogenation, *Catal. Lett.* 102 (2005) 223–227. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-5860-8>.
- [5] M. Lykaki, E. Mandela, G. Varvoutis, A. Lampropoulos, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, State-of-the-art thermocatalytic systems for CH₄ and CO production via CO₂ hydrogenation: critical comparison, mechanistic considerations and structure-performance insights, *Discov. Chem. Eng.* 4 (2024) 11. <https://doi.org/10.1007/s43938-024-00048-7>.
- [6] Y. Jiang, K. Wang, Y. Wang, Z. Liu, X. Gao, J. Zhang, Q. Ma, S. Fan, T.-S. Zhao, M. Yao, Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to light olefins and liquid fuels via modified Fischer-Tropsch pathway, *J. CO₂ Util.* 67 (2023) 102321. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102321>.
- [7] T. Lin, Y. An, F. Yu, K. Gong, H. Yu, C. Wang, Y. Sun, L. Zhong, Advances in Selectivity Control for Fischer–Tropsch Synthesis to Fuels and Chemicals with High Carbon Efficiency, *ACS Catal.* 12 (2022) 12092–12112. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03404>.
- [8] R.L.D.S. Pinto, G.V.G. Lesak, F. Bertella, M.L. Corazza, L. Pereira Ramos, Advancements in Fischer–Tropsch Catalysts and Supports: A Comprehensive Review, *Processes* 14 (2026) 2436. <https://doi.org/10.3390/pr14152436>.
- [9] J. Chai, J. Jiang, Y. Gong, P. Wu, A. Wang, X. Zhang, T. Wang, X. Meng, Q. Lin, Y. Lv, Z. Men, P. Wang, Recent Mechanistic Understanding of Fischer-Tropsch Synthesis on Fe-Carbide, *Catalysts* 13 (2023) 1052. <https://doi.org/10.3390/catal13071052>.
- [10] A. Kostyniuk, B. Likożar, State-of-the-art advancements in the thermocatalytic conversion of CO₂ into ethanol and higher alcohols: recent progress in catalyst development and reaction mechanisms, *Chem. Eng. J.* 503 (2025) 158467. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158467>.
- [11] C. Liu, Y. He, L. Wei, Y. Zhao, Y. Zhang, F. Zhao, S. Lyu, S. Chen, J. Hong, J. Li, Effect of TiO₂ Surface Engineering on the Performance of Cobalt-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 1095–1104. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05069>.

- [12] K. Zorn, S. Giorgio, E. Halwax, C.R. Henry, H. Grönbeck, G. Rupprechter, CO Oxidation on Technological Pd–Al₂O₃ Catalysts: Oxidation State and Activity, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1103–1111. <https://doi.org/10.1021/jp106235x>.
- [13] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan, Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7935–7936. <https://doi.org/10.1021/ja00096a076>.
- [14] Y. Li, X. Zhang, S. Gao, W. Guo, Z. Liu, L. Wu, L. Zheng, X. Ding, H. Yan, Y. Wang, Synthesis of the CeO₂ Support with a Honeycomb-Lantern-like Structure and Its Application in Dry Reforming of Methane Based on the Surface Spatial Confinement Strategy, *J. Phys. Chem. C* 127 (2023) 1032–1048. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c07401>.
- [15] J. Arroyo-Caire, E.S. Duran-Urbe, M.A. Lara-Angulo, M.A. Diaz-Perez, A. Sepúlveda-Escribano, J.C. Serrano-Ruiz, Efficient CeO₂ and CeO₂–Al₂O₃ supports for Ru as 3rd generation ammonia synthesis catalysts: enhanced kinetic mechanism over commercial Ru/CeO₂, *Catal. Sci. Technol.* 15 (2025) 2988–2998. <https://doi.org/10.1039/D5CY00122F>.
- [16] X. Xie, Z. Lu, W. Li, Y. Jiang, J. Jin, L. Wang, L. Yuan, CO₂-Assisted Direct Oxidation of Low-Concentration Methane to Liquid C₁ Oxygenates over the Cu-ZSM-4 Catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 18 (2026) 42689–42704. <https://doi.org/10.1021/acsami.6c10831>.
- [17] L. Macheli, G.M. Leteba, B.J. Matsoso, B.P. Doyle, L.L. Jewell, E. Van Steen, Pseudo Single-Atom SiO_x–Co Interfaces for Selectivity Control in Fischer–Tropsch Catalysis, *ACS Catal.* 15 (2025) 20573–20583. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c05048>.
- [18] M. Safari, A. Haghtalab, F.A. Roghabadi, Tuning the strong metal support interaction of the Fischer-Tropsch synthesis silica-coated cobalt-based nano-catalyst, *Int. J. Hydrog. Energy* 65 (2024) 348–361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.345>.
- [19] V. Subramanian, E.E. Wolf, P.V. Kamat, Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943–4950. <https://doi.org/10.1021/ja0315199>.
- [20] J.A. Schaidle, L.T. Thompson, Fischer–Tropsch synthesis over early transition metal carbides and nitrides: CO activation and chain growth, *J. Catal.* 329 (2015) 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.020>.
- [21] J.-Y. Luo, M. Meng, Y.-Q. Zha, L.-H. Guo, Identification of the Active Sites for CO and C₃H₈ Total Oxidation over Nanostructured CuO–CeO₂ and Co₃O₄–CeO₂ Catalysts, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8694–8701. <https://doi.org/10.1021/jp800651k>.
- [22] C. Vogt, B.M. Weckhuysen, The concept of active site in heterogeneous catalysis, *Nat. Rev. Chem.* 6 (2022) 89–111. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00340-y>.

- [23] A. Beck, M.A. Newton, L.G.A. Van De Water, J.A. Van Bokhoven, The Enigma of Methanol Synthesis by Cu/ZnO/Al₂O₃-Based Catalysts, *Chem. Rev.* 124 (2024) 4543–4678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00148>.
- [24] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1692–1744. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>.
- [25] M. Sankar, Q. He, R.V. Engel, M.A. Sainna, A.J. Logsdail, A. Roldan, D.J. Willock, N. Agarwal, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts, *Chem. Rev.* 120 (2020) 3890–3938. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>.
- [26] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts, *Science* 211 (1981) 1121–1125. <https://doi.org/10.1126/science.211.4487.1121>.
- [27] A.T. Bell, The influence of metal oxides on the activity and selectivity of transition metal catalysts, *J. Mol. Catal. Chem.* 100 (1995) 1–11. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00132-8](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00132-8).
- [28] C. Gai, F. Zhang, Y. Guo, Z. Liu, A novel strategy for the fabrication of highly active and stable hydrochar-based catalysts for efficient dry reforming of methane, *Chem. Eng. J.* 475 (2023) 146437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146437>.
- [29] Y. Chen, C. Zhang, D. Yao, O.M. Gazit, Z. Zhong, Generating Strong Metal–Support Interaction and Oxygen Vacancies in Cu/MgAlO_x Catalysts by CO₂ Treatment for Enhanced CO₂ Hydrogenation to Methanol, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025) 3404–3417. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c18818>.
- [30] R.M. Palomino, R.A. Gutiérrez, Z. Liu, S. Tenney, D.C. Grinter, E. Crumlin, I. Waluyo, P.J. Ramírez, J.A. Rodríguez, S.D. Senanayake, Inverse Catalysts for CO Oxidation: Enhanced Oxide–Metal Interactions in MgO/Au(111), CeO₂/Au(111), and TiO₂/Au(111), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 10783–10791. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02744>.
- [31] L.M. Molina, B. Hammer, Active Role of Oxide Support during CO Oxidation at Au/MgO, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 206102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.206102>.
- [32] A. Beniya, S. Higashi, N. Ohba, R. Jinnouchi, H. Hirata, Y. Watanabe, CO oxidation activity of non-reducible oxide-supported mass-selected few-atom Pt single-clusters, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1888. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15850-4>.
- [33] M. Sankar, Q. He, R.V. Engel, M.A. Sainna, A.J. Logsdail, A. Roldan, D.J. Willock, N. Agarwal, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts, *Chem. Rev.* 120 (2020) 3890–3938. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00662>.

- [34] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas, *J. Catal.* 206 (2002) 230–241. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3496>.
- [35] V.M. Kogan, P.A. Nikul'shin, V.S. Dorokhov, E.A. Permyakov, A.V. Mozhaev, D.I. Ishutenko, O.L. Eliseev, N.N. Rozhdestvenskaya, A.L. Lapidusa, Modern concepts on catalysis of hydroprocessing and synthesis of alcohols from syngas by transition metal sulfides, *Russ. Chem. Bull.* 63 (2014) 332–345. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0434-9>.
- [36] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, Nano boron nitride flatland, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 934–959. <https://doi.org/10.1039/C3CS60260E>.
- [37] M.J. Molaei, M. Younas, M. Rezakazemi, A Comprehensive Review on Recent Advances in Two-Dimensional (2D) Hexagonal Boron Nitride, *ACS Appl. Electron. Mater.* 3 (2021) 5165–5187. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00720>.
- [38] S. Ali, P.M. Ismail, M. Humayun, M. Bououdina, Hexagonal boron nitride: From fundamentals to applications, *Desalination* 599 (2025) 118442. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118442>.
- [39] Q. Peng, W. Ji, S. De, Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 56 (2012) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.029>.
- [40] L.H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets, *ACS Nano* 8 (2014) 1457–1462. <https://doi.org/10.1021/nn500059s>.
- [41] L.Yu. Antipina, L.A. Varlamova, P.B. Sorokin, The Temperature Dependence of the Hexagonal Boron Nitride Oxidation Resistance, Insights from First-Principle Computations, *Nanomaterials* 13 (2023) 1041. <https://doi.org/10.3390/nano13061041>.
- [42] Y. Zhao, X. Wu, J. Yang, X.C. Zeng, Oxidation of a two-dimensional hexagonal boron nitride monolayer: a first-principles study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 5545. <https://doi.org/10.1039/c2cp40081b>.
- [43] W. Zhu, Z. Wu, G.S. Foo, X. Gao, M. Zhou, B. Liu, G.M. Veith, P. Wu, K.L. Browning, H.N. Lee, H. Li, S. Dai, H. Zhu, Taming interfacial electronic properties of platinum nanoparticles on vacancy-abundant boron nitride nanosheets for enhanced catalysis, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15291. <https://doi.org/10.1038/ncomms15291>.
- [44] Y. Liao, K. Tu, X. Han, L. Hu, J.W. Connell, Z. Chen, Y. Lin, Oxidative Etching of Hexagonal Boron Nitride Toward Nanosheets with Defined Edges and Holes, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14510. <https://doi.org/10.1038/srep14510>.

- [45] Y. Xiao, H. Yu, H. Wang, X. Zhu, L. Chen, W. Gao, C. Liu, H. Yin, Defect engineering of hexagonal boron nitride nanosheets via hydrogen plasma irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 593 (2022) 153386. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153386>.
- [46] T.W. Tang, R. Ritika, M. Tamtaji, H. Liu, Y. Hu, Z. Liu, P.R. Galligan, M. Xu, J. Shen, J. Wang, J. You, Y. Li, G. Chen, I. Aharonovich, Z. Luo, Structured-Defect Engineering of Hexagonal Boron Nitride for Identified Visible Single-Photon Emitters, *ACS Nano* 19 (2025) 8509–8519. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c11413>.
- [47] C. Gautam, S. Chelliah, Methods of hexagonal boron nitride exfoliation and its functionalization: covalent and non-covalent approaches, *RSC Adv.* 11 (2021) 31284–31327. <https://doi.org/10.1039/D1RA05727H>.
- [48] A.C.M. Loy, S.Y. Teng, B.S. How, X. Zhang, K.W. Cheah, V. Butera, W.D. Leong, B.L.F. Chin, C.L. Yiin, M.J. Taylor, G. Kyriakou, Elucidation of single atom catalysts for energy and sustainable chemical production: Synthesis, characterization and frontier science, *Prog. Energy Combust. Sci.* 96 (2023) 101074. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101074>.
- [49] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L.F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx, *Nat. Chem.* 3 (2011) 634–641. <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>.
- [50] Z.W. Chen, L.X. Chen, C.C. Yang, Q. Jiang, Atomic (single, double, and triple atoms) catalysis: frontiers, opportunities, and challenges, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 3492–3515. <https://doi.org/10.1039/C8TA11416A>.
- [51] Y. Lou, J. Liu, CO Oxidation on Metal Oxide Supported Single Pt atoms: The Role of the Support, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 6916–6925. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01477>.
- [52] W. Yuan, Y. Ma, H. Wu, L. Cheng, Single-atom catalysts for CO oxidation, CO₂ reduction, and O₂ electrochemistry, *J. Energy Chem.* 65 (2022) 254–279. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.05.046>.
- [53] Q. Yang, H. Liu, P. Yuan, Y. Jia, L. Zhuang, H. Zhang, X. Yan, G. Liu, Y. Zhao, J. Liu, S. Wei, L. Song, Q. Wu, B. Ge, L. Zhang, K. Wang, X. Wang, C.-R. Chang, X. Yao, Single Carbon Vacancy Traps Atomic Platinum for Hydrogen Evolution Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 2171–2178. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10814>.
- [54] Z. Liu, S. Li, J. Yang, X. Tan, C. Yu, C. Zhao, X. Han, H. Huang, G. Wan, Y. Liu, K. Tschulik, J. Qiu, Ultrafast Construction of Oxygen-Containing Scaffold over Graphite for Trapping Ni²⁺ into Single Atom Catalysts, *ACS Nano* 14 (2020) 11662–11669. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04210>.

- [55] Y. Ren, Y. Tang, L. Zhang, X. Liu, L. Li, S. Miao, D. Sheng Su, A. Wang, J. Li, T. Zhang, Unraveling the coordination structure-performance relationship in Pt1/Fe2O3 single-atom catalyst, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4500. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12459-0>.
- [56] A.S. Galushko, V.P. Ananikov, Deactivation of Single-Atom Catalysts by Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 65 (2026) e20712. <https://doi.org/10.1002/anie.202520712>.
- [57] C. Feng, X. Liu, T. Zhu, M. Tian, Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 24847–24871. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13008-3>.
- [58] J. Zhang, M. Shu, Y. Niu, L. Yi, H. Yi, Y. Zhou, S. Zhao, X. Tang, F. Gao, Advances in CO catalytic oxidation on typical noble metal catalysts: Mechanism, performance and optimization, *Chem. Eng. J.* 495 (2024) 153523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153523>.
- [59] A.M. Gänzler, M. Casapu, D.E. Doronkin, F. Maurer, P. Lott, P. Glatzel, M. Votsmeier, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, Unravelling the Different Reaction Pathways for Low Temperature CO Oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ by Spatially Resolved Structure–Activity Correlations, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 7698–7705. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02768>.
- [60] M.E. Grass, Y. Zhang, D.R. Butcher, J.Y. Park, Y. Li, H. Bluhm, K.M. Bratlie, T. Zhang, G.A. Somorjai, A Reactive Oxide Overlayer on Rhodium Nanoparticles during CO Oxidation and Its Size Dependence Studied by In Situ Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8893–8896. <https://doi.org/10.1002/anie.200803574>.
- [61] X. Chen, J. Chen, Y. Zhao, M. Chen, H. Wan, Effect of Dispersion on Catalytic Performance of Supported Pt Catalysts for CO Oxidation, *Chin. J. Catal.* 33 (2012) 1901–1905. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60447-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60447-6).
- [62] R. Lu, L. He, Y. Wang, X.-Q. Gao, W.-C. Li, Promotion effects of nickel-doped Al₂O₃-nanosheet-supported Au catalysts for CO oxidation, *Chin. J. Catal.* 41 (2020) 350–356. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63439-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63439-X).
- [63] X. Zhao, Y. Hu, H. Jiang, J. Yu, R. Jiang, C. Li, Engineering TiO₂ supported Pt sub-nanoclusters *via* introducing variable valence Co ion in high-temperature flame for CO oxidation, *Nanoscale* 10 (2018) 13384–13392. <https://doi.org/10.1039/C7NR08717A>.
- [64] L. Yu, Y. Song, S. Hong, Z. Xu, S. Zheng, J.Y. Park, Influence of Doping of Niobium Oxide on the Catalytic Activity of Pt/Al₂O₃ for CO Oxidation, *Top. Catal.* 67 (2024) 934–943. <https://doi.org/10.1007/s11244-024-01924-w>.

- [65] J. Zhang, M. Shu, Y. Niu, L. Yi, H. Yi, Y. Zhou, S. Zhao, X. Tang, F. Gao, Advances in CO catalytic oxidation on typical noble metal catalysts: Mechanism, performance and optimization, *Chem. Eng. J.* 495 (2024) 153523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153523>.
- [66] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L.N. Salamanca, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, Influence of Ceria on Pd Activity for the CO+O₂ Reaction, *J. Catal.* 187 (1999) 474–485. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2624>.
- [67] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 511–518. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.025>.
- [68] Q. Zhang, J. Hu, P. Ning, X. Liu, H. Wang, G. Wei, T. Zhang, In situ DRIFTS investigation of low temperature CO oxidation over manganese oxides supported Pd catalysts, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 97 (2019) 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.011>.
- [69] M. Haruta, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.* 115 (1989) 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1).
- [70] H. Yu, J. Guo, F. Dong, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, A comparative study of CO catalytic oxidation on Au/YPO₄-prisms and Au/YPO₄-rods, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 204. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3891-x>.
- [71] R. Toyoshima, M. Shimura, M. Yoshida, Y. Monya, K. Suzuki, K. Amemiya, K. Mase, B.S. Mun, H. Kondoh, A near-ambient-pressure XPS study on catalytic CO oxidation reaction over a Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface, *Surf. Sci.* 621 (2014) 128–132. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.11.005>.
- [72] C. Fang, X. Jiang, J. Hu, J. Song, N. Sun, D. Zhang, L. Kuai, Ru Nanoworms Loaded TiO₂ for Their Catalytic Performances toward CO Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 5079–5087. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20181>.
- [73] L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao, H. Yin, Y. Wei, J. Liu, W. Kang, T. Jiang, A. Wang, Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation, *Catal. Commun.* 12 (2011) 616–620. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.012>.
- [74] J. Zhang, M. Shu, Y. Niu, L. Yi, H. Yi, Y. Zhou, S. Zhao, X. Tang, F. Gao, Advances in CO catalytic oxidation on typical noble metal catalysts: Mechanism, performance and optimization, *Chem. Eng. J.* 495 (2024) 153523. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153523>.
- [75] G. Li, L. Li, Y. Yuan, J. Shi, Y. Yuan, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, Highly efficient mesoporous Pd/CeO₂ catalyst for low temperature CO oxidation especially under moisture condition, *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.030>.

- [76] H. Lin, Y. Liu, J. Deng, L. Jing, Z. Wang, L. Wei, Z. Wei, Z. Hou, J. Tao, H. Dai, Bimetallic nanoparticles: advances in fundamental investigations and catalytic applications, *Environ. Sci. Adv.* 4 (2025) 33–56. <https://doi.org/10.1039/D4VA00241E>.
- [77] J.Y. Park, Y. Zhang, M. Grass, T. Zhang, G.A. Somorjai, Tuning of Catalytic CO Oxidation by Changing Composition of Rh–Pt Bimetallic Nanoparticles, *Nano Lett.* 8 (2008) 673–677. <https://doi.org/10.1021/nl073195i>.
- [78] A.V. Bukhtiyarov, M.A. Panafidin, I.A. Chetyrin, I.P. Prosvirin, I.S. Mashkovsky, N.S. Smirnova, P.V. Markov, Y.V. Zubavichus, A.Yu. Stakheev, V.I. Bukhtiyarov, Intermetallic Pd–In/HOPG model catalysts: Reversible tuning the surface structure by O₂-induced segregation, *Appl. Surf. Sci.* 525 (2020) 146493. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146493>.
- [79] Y. Liu, Q. Cheng, S. Lyu, X. Li, S. Song, T. Ding, Y. Tian, X. Li, Strategic assembly of active phases on Co–Fe bimetallic catalysts for efficient Fischer–Tropsch synthesis, *Chem. Eng. J.* 494 (2024) 152936. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152936>.
- [80] X. Zhang, Y. Liu, J. Deng, X. Yu, Z. Han, K. Zhang, H. Dai, Alloying of gold with palladium: An effective strategy to improve catalytic stability and chlorine-tolerance of the 3DOM CeO₂-supported catalysts in trichloroethylene combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 257 (2019) 117879. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117879>.
- [81] M. Cargnello, J.J.D. Jaén, J.C.H. Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J.J.C. Gámez, R.J. Gorte, P. Fornasiero, Exceptional Activity for Methane Combustion over Modular Pd@CeO₂ Subunits on Functionalized Al₂O₃, *Science* 337 (2012) 713–717. <https://doi.org/10.1126/science.1222887>.
- [82] K. Zhang, L. Dai, Y. Liu, J. Deng, L. Jing, K. Zhang, Z. Hou, X. Zhang, J. Wang, Y. Feng, Y. Zhang, H. Dai, Insights into the active sites of chlorine-resistant Pt-based bimetallic catalysts for benzene oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 279 (2020) 119372. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119372>.
- [83] O. Boeva, E. Kudinova, I. Vorakso, K. Zhavoronkova, A. Antonov, Bimetallic gold–copper nanoparticles in the catalytic reaction of deuterium–hydrogen exchange: A synergistic effect, *Int. J. Hydrog. Energy* 47 (2022) 4759–4765. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.078>.
- [84] S. Wang, Y. Li, T. Zhou, P. Tsiakaras, Investigating the Effect of Active Site Density in Transition Metal-Doped Graphene on CO Gas Sensing Performance: A DFT Study, *Sensors* 26 (2026) 2128. <https://doi.org/10.3390/s26072128>.
- [85] M. Delalande, M.J.-F. Guinel, L.F. Allard, A. Delattre, R. Le Bris, Y. Samson, P. Bayle-Guillemaud, P. Reiss, *L* 1₀ Ordering of Ultrasmall FePt Nanoparticles Revealed by TEM In Situ Annealing, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6866–6872. <https://doi.org/10.1021/jp300037r>.

- [86] Z. Lyu, Y. Wang, Y. Sun, Y. Dai, Nanostructured high-entropy oxides for catalysis: linking entropy to function, *Nanoscale* 18 (2026) 7825–7848. <https://doi.org/10.1039/D5NR05294G>.
- [87] W. Hsu, C. Tsai, A. Yeh, J. Yeh, Development of High-Entropy Materials: A Review of Milestones Over the Last 20 Years, *Adv. Eng. Mater.* 27 (2025) 2500884. <https://doi.org/10.1002/adem.202500884>.
- [88] S. Baúti, J.V.T. Feyh, F.C. Antunes, T. Dias, G. Doubek, J.M. Gonçalves, B.B.N.S. Brandão, H. Zanin, Medium- and high-entropy catalysts for hydrogen production from strategic renewable fuel reforming: A review, *J. Energy Chem.* 111 (2025) 513–544. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2025.08.007>.
- [89] A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. De Biasi, C. Kübel, T. Brezesinski, S.S. Bhattacharya, H. Hahn, B. Breitung, High entropy oxides for reversible energy storage, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3400. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05774-5>.
- [90] Y. Pan, J.-X. Liu, T.-Z. Tu, W. Wang, G.-J. Zhang, High-entropy oxides for catalysis: A diamond in the rough, *Chem. Eng. J.* 451 (2023) 138659. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138659>.
- [91] C. Riley, A. De La Riva, N. Valdez, R. Alcala, P. Lu, R. Grant, A. Benavidez, M. Rodriguez, A. Datye, S.S. Chou, Platinum on High-Entropy Aluminate Spinel as Thermally Stable CO Oxidation Catalysts, *Catalysts* 14 (2024) 211. <https://doi.org/10.3390/catal14030211>.
- [92] V.N. Borshch, E.V. Pugacheva, S.Ya. Zhuk, E.M. Smirnova, N.R. Demikhova, V.A. Vinokurov, Hydrogenation of CO₂ on the polymetallic catalysts prepared by self-propagating high-temperature synthesis, *Russ. Chem. Bull.* 69 (2020) 1697–1702. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2950-0>.
- [93] H. Chen, J. Fu, P. Zhang, H. Peng, C.W. Abney, K. Jie, X. Liu, M. Chi, S. Dai, Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 11129–11133. <https://doi.org/10.1039/C8TA01772G>.
- [94] C. Riley, A. De La Riva, J.E. Park, S.J. Percival, A. Benavidez, E.N. Coker, R.E. Aidun, E.A. Paisley, A. Datye, S.S. Chou, A High Entropy Oxide Designed to Catalyze CO Oxidation Without Precious Metals, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (2021) 8120–8128. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17446>.
- [95] S. Hou, X. Ma, Y. Shu, J. Bao, Q. Zhang, M. Chen, P. Zhang, S. Dai, Self-regeneration of supported transition metals by a high entropy-driven principle, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5917. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26160-8>.

- [96] J. Dong, L. Gao, Q. Fu, Hexagonal Boron Nitride Meeting Metal: A New Opportunity and Territory in Heterogeneous Catalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 9608–9619. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c02626>.
- [97] D.V. Shtansky, A.T. Matveev, E.S. Permyakova, D.V. Leybo, A.S. Konopatsky, P.B. Sorokin, Recent Progress in Fabrication and Application of BN Nanostructures and BN-Based Nanohybrids, *Nanomaterials* 12 (2022) 2810. <https://doi.org/10.3390/nano12162810>.
- [98] X. Wang, C. Zhang, Q. Chang, L. Wang, B. Lv, J. Xu, H. Xiang, Y. Yang, Y. Li, Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performances of Fe/h-BN catalysts by Cu and Mn, *Catal. Today* 343 (2020) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.009>.
- [99] J.C.-S. Wu, Z.-A. Lin, J.-W. Pan, M.-H. Rei, A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration, *Appl. Catal. Gen.* 219 (2001) 117–124. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00673-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00673-1).
- [100] A. Tabarraei, Thermal conductivity of monolayer hexagonal boron nitride nanoribbons, *Comput. Mater. Sci.* 108 (2015) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.06.006>.
- [101] S. Fazeli, P. Brault, M. Cavarroc-Weimer, E. Menou, T. Perez, N. Froloff, Exploring oxygen dissociation on hexagonal boron nitride: Insight from high-temperature molecular dynamics simulation, *Phys. B Condens. Matter* 717 (2025) 417808. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417808>.
- [102] Y.-R. Liu, X. Li, W.-M. Liao, A.-P. Jia, Y.-J. Wang, M.-F. Luo, J.-Q. Lu, Highly Active Pt/BN Catalysts for Propane Combustion: The Roles of Support and Reactant-Induced Evolution of Active Sites, *ACS Catal.* 9 (2019) 1472–1481. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03666>.
- [103] J. Wu, L. Wang, X. Yang, B. Lv, J. Chen, Support Effect of the Fe/BN Catalyst on Fischer-Tropsch Performances: Role of the Surface B–O Defect, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 2805–2810. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04864>.
- [104] K. Bu, J. Deng, X. Zhang, S. Kuboon, T. Yan, H. Li, L. Shi, D. Zhang, Promotional effects of B-terminated defective edges of Ni/boron nitride catalysts for coking- and sintering-resistant dry reforming of methane, *Appl. Catal. B Environ.* 267 (2020) 118692. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118692>.
- [105] J. Zhang, Y. Zhou, N. Lv, Tuning the Oxidative Activity of Single Atom Catalysts by Carbon Doping in Hexagonal Boron Nitride Supports, *Nanomaterials* 16 (2025) 61. <https://doi.org/10.3390/nano16010061>.
- [106] J. Datta, C. Majumder, Entrapping metal atom on hexagonal boron nitride monolayer for high performance single-atom-catalyst: Role of vacancy defects and metal support, *Appl. Surf. Sci.* 614 (2023) 156061. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156061>.

- [107] T. Song, J. Dong, R. Li, X. Xu, M. Hiroaki, B. Yang, R. Zhang, Y. Bai, H. Xin, L. Lin, R. Mu, Q. Fu, X. Bao, Oxidative Strong Metal–Support Interactions between Metals and Inert Boron Nitride, *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 4187–4194.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00934>.
- [108] X. Du, H. Tang, B. Qiao, Oxidative Strong Metal–Support Interactions, *Catalysts* 11 (2021) 896. <https://doi.org/10.3390/catal11080896>.
- [109] Z. Rui, L. Chen, H. Chen, H. Ji, Strong Metal-Support Interaction in Pt/TiO₂ Induced by Mild HCHO and NaBH₄ Solution Reduction and Its Effect on Catalytic Toluene Combustion, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15879–15888. <https://doi.org/10.1021/ie5029107>.
- [110] Y. Zhang, X. Weng, H. Li, H. Li, M. Wei, J. Xiao, Z. Liu, M. Chen, Q. Fu, X. Bao, Hexagonal Boron Nitride Cover on Pt(111): A New Route to Tune Molecule–Metal Interaction and Metal-Catalyzed Reactions, *Nano Lett.* 15 (2015) 3616–3623.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01205>.
- [111] L. Gao, Q. Fu, M. Wei, Y. Zhu, Q. Liu, E. Crumlin, Z. Liu, X. Bao, Enhanced Nickel-Catalyzed Methanation Confined under Hexagonal Boron Nitride Shells, *ACS Catal.* 6 (2016) 6814–6822. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02188>.
- [112] M. Fracchia, P. Ghigna, S. Stolfi, U. Anselmi Tamburini, M. Coduri, L. Braglia, P. Torelli, Mechanisms of CO oxidation on high entropy spinels, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 27 (2025) 3412–3419. <https://doi.org/10.1039/D4CP04359F>.
- [113] D. Widmann, A. Krautsieder, P. Walter, A. Brückner, R.J. Behm, How Temperature Affects the Mechanism of CO Oxidation on Au/TiO₂: A Combined EPR and TAP Reactor Study of the Reactive Removal of TiO₂ Surface Lattice Oxygen in Au/TiO₂ by CO, *ACS Catal.* 6 (2016) 5005–5011. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01219>.
- [114] N. Zhao, F. Dong, Y. Kang, L. Wu, Z. Tang, Research progress and future challenges of CO oxidation catalysts: preparation, catalytic performance, reaction mechanism and anti-poisoning strategies, *J. Mater. Chem. A* 14 (2026) 11083–11117.
<https://doi.org/10.1039/D5TA09749E>.
- [115] Y. Zheng, H. Zhou, W. Su, Y. Xing, Progress in Metal Oxide Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation, *Catalysts* 16 (2025) 7. <https://doi.org/10.3390/catal16010007>.
- [116] A. Mishra, R. Prasad, A Review on Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen Rich Gases, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 6 (2011) 1–14.
<https://doi.org/10.9767/bcrec.6.1.191.1-14>.
- [117] A.K. Ipadeola, M. Chitt, A. Abdelgawad, K. Eid, A.M. Abdullah, Graphene-based catalysts for carbon monoxide oxidation: Experimental and theoretical insights, *Int. J. Hydrog. Energy* 48 (2023) 17434–17467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.208>.

- [118] H.J. Kim, M.G. Jang, D. Shin, J.W. Han, Design of Ceria Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation, *ChemCatChem* 12 (2020) 11–26. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901787>.
- [119] R. Prasad, P. Singh, A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst, *Catal. Rev.* 54 (2012) 224–279. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.648494>.
- [120] C.A. Celaya, A.K. Cuentas-Gallegos, L.E.S. Cuevas, A. Miralrio, E. Rangel, Carbon monoxide sensing materials design using catalytic oxidation on MoS₂ decorated with (ZnO)₁₂ bubbles, *Surf. Interfaces* 72 (2025) 107058. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107058>.
- [121] J. Fonollosa, A. Solórzano, S. Marco, Chemical Sensor Systems and Associated Algorithms for Fire Detection: A Review, *Sensors* 18 (2018) 553. <https://doi.org/10.3390/s18020553>.
- [122] I.Yu. Kaplin, E.S. Lokteva, A.V. Tikhonov, K.I. Maslakov, O.Ya. Isaikina, E.V. Golubina, Copper–Cerium–Tin Oxide Catalysts for Preferential Oxidation of CO in Hydrogen: Effects of Synthesis Method and Copper Content, *Catalysts* 12 (2022) 1575. <https://doi.org/10.3390/catal12121575>.
- [123] N.K. Soliman, Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 2395–2407. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.012>.
- [124] M. Navlani-García, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, Pd/zeolite-based catalysts for the preferential CO oxidation reaction: ion-exchange, Si/Al and structure effect, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2623–2632. <https://doi.org/10.1039/C5CY02044A>.
- [125] O.P. Tkachenko, A.A. Greish, A.V. Kucherov, K.C. Weston, A.M. Tsybulevski, L.M. Kustov, Low-temperature CO oxidation by transition metal polycation exchanged low-silica faujasites, *Appl. Catal. B Environ.* 179 (2015) 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.029>.
- [126] Y. Zheng, H. Zhou, W. Su, Y. Xing, Progress in Metal Oxide Catalysts for Carbon Monoxide Oxidation, *Catalysts* 16 (2025) 7. <https://doi.org/10.3390/catal16010007>.
- [127] Z. Jia, M. Peng, X. Cai, Y. Chen, X. Chen, F. Huang, L. Zhao, J. Diao, N. Wang, D. Xiao, X. Wen, Z. Jiang, H. Liu, D. Ma, Fully Exposed Platinum Clusters on a Nanodiamond/Graphene Hybrid for Efficient Low-Temperature CO Oxidation, *ACS Catal.* 12 (2022) 9602–9610. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02769>.
- [128] K. Ma, W. Liao, W. Shi, F. Xu, Y. Zhou, C. Tang, J. Lu, W. Shen, Z. Zhang, Ceria-supported Pd catalysts with different size regimes ranging from single atoms to nanoparticles for the oxidation of CO, *J. Catal.* 407 (2022) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.023>.

- [129] V.V. Kaichev, A.A. Saraev, A.V. Fedorov, E.Yu. Gerasimov, The Origin of the Size Effect in the Oxidation of CO on Supported Palladium Nanoparticles, *Catalysts* 13 (2023) 1435. <https://doi.org/10.3390/catal13111435>.
- [130] A.Yu. Stakheev, D.A. Bokarev, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, Particle-Size Effect in Catalytic Oxidation Over Pt Nanoparticles, in: *Adv. Nanomater. Catal. Energy*, Elsevier, 2019: pp. 295–320. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814807-5.00008-5>.
- [131] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 511–518. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.025>.
- [132] D. Widmann, Y. Liu, F. Schüth, R.J. Behm, Support effects in the Au-catalyzed CO oxidation – Correlation between activity, oxygen storage capacity, and support reducibility, *J. Catal.* 276 (2010) 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.023>.
- [133] V.N. Parmon, Thermodynamic analysis of the effect of the nanoparticle size of the active component on the adsorption equilibrium and the rate of heterogeneous catalytic processes, *Dokl. Phys. Chem.* 413 (2007) 42–48. <https://doi.org/10.1134/S0012501607030025>.
- [134] M. Du, D. Sun, H. Yang, J. Huang, X. Jing, T. Odoom-Wubah, H. Wang, L. Jia, Q. Li, Influence of Au Particle Size on Au/TiO₂ Catalysts for CO Oxidation, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19150–19157. <https://doi.org/10.1021/jp504681f>.
- [135] V. Muravev, A. Parastaev, Y. Van Den Bosch, B. Ligt, N. Claes, S. Bals, N. Kosinov, E.J.M. Hensen, Size of cerium dioxide support nanocrystals dictates reactivity of highly dispersed palladium catalysts, *Science* 380 (2023) 1174–1179. <https://doi.org/10.1126/science.adf9082>.
- [136] E. Kolobova, A. Pestryakov, A. Shemeryankina, Y. Kotolevich, O. Martynyuk, H.J. Tiznado Vazquez, N. Bogdanchikova, Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation, *Fuel* 138 (2014) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.011>.
- [137] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.012>.
- [138] C. Tang, Q. Huang, Z. Wang, Y. Sun, J. Ding, F. Wang, W. Huang, X. Wen, Z. Zhang, Crystal Phase-Dependent Dispersion and Catalysis of the Ag Species Supported on TiO₂ for CO Oxidation with Excess Oxygen, *ACS Catal.* 15 (2025) 2630–2641. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07381>.
- [139] J. He, C. Feng, T. Lin, M. Tu, R. Zhu, Y. Wang, H. Yang, S. Yi, G. Wei, X. Wang, J. Zhang, A review of catalytic conversion of carbon dioxide to gas: Applications, challenges, and

- future development directions, *J. CO₂ Util.* 106 (2026) 103355.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2026.103355>.
- [140] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong, M.D. Argyle, Q. Zhong, Y. Wang, C.K. Russell, Z. Xu, A.G. Russell, Q. Li, M. Fan, Y.-G. Yao, CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis, *Nat. Commun.* 10 (2019) 5698. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>.
- [141] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts, *RSC Adv.* 8 (2018) 7651–7669. <https://doi.org/10.1039/C7RA13546G>.
- [142] Q. Chen, M. Lv, Z. Tang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, Opportunities of integrated systems with CO₂ utilization technologies for green fuel & chemicals production in a carbon-constrained society, *J. CO₂ Util.* 14 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.01.004>.
- [143] C. O’Sullivan, T.M. Kohl, K. Konstas, X. Mulet, K.L. Chang, M.R. Hill, A. Polyzos, A.W. Thornton, Review of carbon dioxide removal and recycling in space, *Npj Microgravity* 12 (2026) 65. <https://doi.org/10.1038/s41526-026-00608-x>.
- [144] A.D.N. Kamkeng, M. Wang, J. Hu, W. Du, F. Qian, Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects, *Chem. Eng. J.* 409 (2021) 128138. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128138>.
- [145] S. Bube, N. Bullerdiek, S. Voß, M. Kaltschmitt, Kerosene production from power-based syngas – A technical comparison of the Fischer-Tropsch and methanol pathway, *Fuel* 366 (2024) 131269. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131269>.
- [146] T.A. Atsbha, T. Yoon, P. Seongho, C.-J. Lee, A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons, *J. CO₂ Util.* 44 (2021) 101413. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101413>.
- [147] X. Chen, Y. Chen, C. Song, P. Ji, N. Wang, W. Wang, L. Cui, Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction, *Front. Chem.* 8 (2020) 709. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00709>.
- [148] Y. Cui, S. He, J. Yang, R. Gao, K. Hu, X. Chen, L. Xu, C. Deng, C. Lin, S. Peng, C. Zhang, Research Progress of Non-Noble Metal Catalysts for Carbon Dioxide Methanation, *Molecules* 29 (2024) 374. <https://doi.org/10.3390/molecules29020374>.
- [149] V.S. Arutyunov, R.N. Magomedov, Gas-phase oxyprolysis of light alkanes, *Russ. Chem. Rev.* 81 (2012) 790–822. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n09ABEH004267>.
- [150] J. Kirchner, Z. Baysal, S. Kureti, Activity and Structural Changes of Fe-based Catalysts during CO₂ Hydrogenation towards CH₄ – A Mini Review, *ChemCatChem* 12 (2020) 981–988. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901956>.

- [151] S. Abelló, D. Montané, Exploring Iron-based Multifunctional Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review, *ChemSusChem* 4 (2011) 1538–1556.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201100189>.
- [152] V.I. Bogdan, A.E. Koklin, A.L. Kustov, Y.A. Pokusaeva, T.V. Bogdan, L.M. Kustov, Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Fe, Co Supported Alumina and Carbon Catalysts under Supercritical Conditions, *Molecules* 26 (2021) 2883.
<https://doi.org/10.3390/molecules26102883>.
- [153] Q. Chang, C. Zhang, C. Liu, Y. Wei, A.V. Cheruvathur, A.I. Dugulan, J.W. Niemantsverdriet, X. Liu, Y. He, M. Qing, L. Zheng, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, Relationship between Iron Carbide Phases (ϵ -Fe₂ C, Fe₇ C₃, and χ -Fe₅ C₂) and Catalytic Performances of Fe/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts, *ACS Catal.* 8 (2018) 3304–3316.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04085>.
- [154] S.A. Chernyak, D.N. Stolbov, K.I. Maslakov, R.V. Kazantsev, O.L. Eliseev, D.O. Moskovskikh, S.V. Savilov, Graphene Nanoflake- and Carbon Nanotube-Supported Iron–Potassium 3D-Catalysts for Hydrocarbon Synthesis from Syngas, *Nanomaterials* 12 (2022) 4491.
<https://doi.org/10.3390/nano12244491>.
- [155] J. Kirchner, C. Zambrzycki, S. Kureti, R. Güttel, CO₂ Methanation on Fe Catalysts Using Different Structural Concepts, *Chem. Ing. Tech.* 92 (2020) 603–607.
<https://doi.org/10.1002/cite.201900157>.
- [156] A.B. Shirsath, M.L. Schulte, B. Kreitz, S. Tischer, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, Spatially-resolved investigation of CO₂ methanation over Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni_{3.2}Fe/ γ -Al₂O₃ catalysts in a packed-bed reactor, *Chem. Eng. J.* 469 (2023) 143847.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143847>.
- [157] M. Dad, R.J. Lancee, M. Janse Van Vuuren, J. Van De Loosdrecht, J.W.H. Niemantsverdriet, H.O.A. Fredriksson, SiO₂-supported Fe & FeMn colloids—Fischer-Tropsch synthesis on 3D model catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 537 (2017) 83–92.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.023>.
- [158] Y. Chen, Z. Hou, C. Wang, X. Ma, H. Yang, W. Wang, L. Zhou, Y. Zhang, An Active Manganese Promoted Ni/Al₂O₃ Catalyst for Low Temperature CO₂ Methanation, *Catal. Lett.* 154 (2024) 943–951. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04359-2>.
- [159] P. Shafiee, S.M. Alavi, M. Rezaei, Solid-state synthesis method for the preparation of cobalt doped Ni–Al₂O₃ mesoporous catalysts for CO₂ methanation, *Int. J. Hydrog. Energy* 46 (2021) 3933–3944. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.221>.

- [160] J. Tu, H. Wu, Q. Qian, S. Han, M. Chu, S. Jia, R. Feng, J. Zhai, M. He, B. Han, Low temperature methanation of CO₂ over an amorphous cobalt-based catalyst, *Chem. Sci.* 12 (2021) 3937–3943. <https://doi.org/10.1039/D0SC06414A>.
- [161] W. Li, Y. Liu, M. Mu, F. Ding, Z. Liu, X. Guo, C. Song, Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 254 (2019) 531–540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.028>.
- [162] A.S. Konopatsky, K.L. Firestein, D.V. Leybo, Z.I. Popov, K.V. Larionov, A.E. Steinman, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, A.M. Manakhov, P.B. Sorokin, D. Golberg, D.V. Shtansky, BN nanoparticle/Ag hybrids with enhanced catalytic activity: theory and experiments, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1652–1662. <https://doi.org/10.1039/C7CY02207G>.
- [163] A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, K.L. Firestein, Z.I. Popov, A.V. Bondarev, A.M. Manakhov, E.S. Permyakova, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, Synthetic routes, structure and catalytic activity of Ag/BN nanoparticle hybrids toward CO oxidation reaction, *J. Catal.* 368 (2018) 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.016>.
- [164] A.S. Konopatsky, K.L. Firestein, D.V. Leybo, E.V. Sukhanova, Z.I. Popov, X. Fang, A.M. Manakhov, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, Structural evolution of Ag/BN hybrids *via* a polyol-assisted fabrication process and their catalytic activity in CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6460–6470. <https://doi.org/10.1039/C9CY01464K>.
- [165] A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, K.L. Firestein, I.V. Chepkasov, Z.I. Popov, E.S. Permyakova, I.N. Volkov, A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, Polyol Synthesis of Ag/BN Nanohybrids and their Catalytic Stability in CO Oxidation Reaction, *ChemCatChem* 12 (2020) 1691–1698. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902257>.
- [166] O.M. Moon, B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method, *Thin Solid Films* 464–465 (2004) 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.05.107>.
- [167] A.T. Matveev, K.L. Firestein, A.E. Steinman, A.M. Kovalskii, O.I. Lebedev, D.V. Shtansky, D. Golberg, Boron nitride nanotube growth via boron oxide assisted chemical vapor transport-deposition process using LiNO₃ as a promoter, *Nano Res.* 8 (2015) 2063–2072. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0717-y>.
- [168] M.M. Branda, C. Loschen, K.M. Neyman, F. Illas, Atomic and Electronic Structure of Cerium Oxide Stepped Model Surfaces, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17643–17651. <https://doi.org/10.1021/jp806066g>.
- [169] A.V. Krashenninnikov, N. Berseneva, D.G. Kvashnin, J. Enkovaara, T. Björkman, P. Sorokin, D. Shtansky, R.M. Nieminen, D. Golberg, Toward Stronger Al–BN Nanotube

- Composite Materials: Insights into Bonding at the Al/BN Interface from First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 26894–26901. <https://doi.org/10.1021/jp509505j>.
- [170] I.M. Deygen, E.V. Kudryashova, New versatile approach for analysis of PEG content in conjugates and complexes with biomacromolecules based on FTIR spectroscopy., *Colloids Surf. B Biointerfaces* 141 (2016) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.01.030>.
- [171] B. Sharma, A. Mahata, S. Mandani, T.K. Sarma, B. Pathak, Coordination polymer hydrogels through Ag(I)-mediated spontaneous self-assembly of unsubstituted nucleobases and their antimicrobial activity, *RSC Adv.* 6 (2016) 62968–62973. <https://doi.org/10.1039/C6RA11137H>.
- [172] A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah, Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.094>.
- [173] L. Li, Q. Yang, C. Zhang, J. Yan, Y. Peng, J. Li, Hollow-Structural Ag/Co₃O₄ Nanocatalyst for CO Oxidation: Interfacial Synergistic Effect, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 3480–3489. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00466>.
- [174] I.A. Khan, N. Sajid, A. Badshah, M.H.S. Wattoo, D.H. Anjum, M.A. Nadeem, CO Oxidation Catalyzed by Ag Nanoparticles Supported on SnO/CeO₂, *J. Braz. Chem. Soc.* (2015). <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150028>.
- [175] V. Abdelsayed, A. Aljarash, M.S. El-Shall, Z.A. Al Othman, A.H. Alghamdi, Microwave Synthesis of Bimetallic Nanoalloys and CO Oxidation on Ceria-Supported Nanoalloys, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2825–2834. <https://doi.org/10.1021/cm9004486>.
- [176] A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah, Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.094>.
- [177] M.V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, V. La Parola, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina, The role of metal–support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 260 (2020) 118148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118148>.
- [178] C. Lee, Y. Jeon, T. Kim, A. Tou, J.-I. Park, H. Einaga, Y.-G. Shul, Ag-loaded cerium-zirconium solid solution oxide nano-fibrous webs and their catalytic activity for soot and CO oxidation, *Fuel* 212 (2018) 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.007>.
- [179] Y.-M. Dai, T.-C. Pan, W.-J. Liu, J.-M. Jehng, Highly dispersed Ag nanoparticles on modified carbon nanotubes for low-temperature CO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.029>.

- [180] M. Rachini, M. Jaafar, F. Al Ali, Z. Slaiman, M. Kassem, E. Bychkov, T.J. Daou, J. Toufaily, T. Hamieh, Pd-Cu Bimetallic Based Catalysts for Nitrate Remediation in Water: Synthesis, Characterization, and the Influence of Supports, *Catal. Res.* 02 (2022) 1–30. <https://doi.org/10.21926/cr.2202011>.
- [181] L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao, H. Yin, Y. Wei, J. Liu, W. Kang, T. Jiang, A. Wang, Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation, *Catal. Commun.* 12 (2011) 616–620. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.012>.
- [182] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma, J. Wu, Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.012>.
- [183] R. Mohammad Al Soubaihi, K. Mohammad Saoud, J. Dutta, Low-temperature CO oxidation by silver nanoparticles in silica aerogel mesoreactors, *Chem. Eng. J.* 455 (2023) 140576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140576>.
- [184] Y. Zhang, L. Xu, B. Tang, Z. Li, Controllable synthesis, property investigation of hexagonal boron nitride micromesh and its functionalization by Ag nanoparticles, *Catal Sci Technol* 3 (2013) 222–229. <https://doi.org/10.1039/C2CY20122D>.
- [185] Ç. Güldür, F. Balıkcı, Catalytic oxidation of CO over Ag-Co/alumina catalysts, *Chem. Eng. Commun.* 190 (2003) 986–998. <https://doi.org/10.1080/00986440302105>.
- [186] K. Ito, H.J. Bernstein, THE VIBRATIONAL SPECTRA OF THE FORMATE, ACETATE, AND OXALATE IONS, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 170–178. <https://doi.org/10.1139/v56-021>.
- [187] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G.V. Lisichkin, Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.* 77 (2008) 233–257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>.
- [188] Y. Sohn, SiO₂ nanospheres modified by Ag nanoparticles: Surface charging and CO oxidation activity, *J. Mol. Catal. Chem.* 379 (2013) 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.07.015>.
- [189] N. Fleitas-Salazar, E. Silva-Campa, S. Pedroso-Santana, J. Tanori, M.R. Pedroza-Montero, R. Riera, Effect of temperature on the synthesis of silver nanoparticles with polyethylene glycol: new insights into the reduction mechanism, *J. Nanoparticle Res.* 19 (2017) 113. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3780-3>.
- [190] J.F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.

- [191] A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, V.V. Kalinina, I.L. Zilberberg, L.Yu. Antipina, P.B. Sorokin, D.V. Shtansky, Synergistic Catalytic Effect of Ag and MgO Nanoparticles Supported on Defective BN Surface in CO Oxidation Reaction, *Materials* 16 (2023) 470. <https://doi.org/10.3390/ma16020470>.
- [192] A.M. Kovalskii, A.T. Matveev, Z.I. Popov, I.N. Volkov, E.V. Sukhanova, A.A. Lytkina, A.B. Yaroslavtsev, A.S. Konopatsky, D.V. Leybo, A.V. Bondarev, I.V. Shchetinin, K.L. Firestein, D.V. Shtansky, D.V. Golberg, (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – New efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation, *Chem. Eng. J.* 395 (2020) 125109. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125109>.
- [193] A.M. Kovalskii, I.N. Volkov, N.D. Evdokimenko, O.P. Tkachenko, D.V. Leybo, I.V. Chepkasov, Z.I. Popov, A.T. Matveev, A. Manakhov, E.S. Permyakova, A.S. Konopatsky, A.L. Kustov, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions, *Appl. Catal. B Environ.* 303 (2022) 120891. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120891>.
- [194] A.T. Matveev, K.L. Firestein, A.S. Konopatsky, I.N. Volkov, D.V. Leybo, A.P. Koskin, A.A. Vedyagin, D.V. Golberg, P.B. Sorokin, D.V. Shtansky, Oxygen-containing hexagonal boron nitride with an extremely small amount of Pt in CO oxidation, *Mater. Lett.* 337 (2023) 133995. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.133995>.
- [195] A.S. Konopatskii, K.L. Firestein, I.N. Volkov, D.V. Leibo, V.V. Kalinina, D.V. Golberg, D.V. Shtanskii, New Heterogeneous Nanostructured Catalysts Based on Transition Metal Nanoparticles and Hexagonal Boron Nitride, *Tech. Phys. Lett.* 47 (2021) 792–795. <https://doi.org/10.1134/S1063785021080186>.
- [196] A.S. Konopatsky, V.V. Kalinina, D.V. Barilyuk, D.V. Shtansky, Effect of the activation environment on the thermocatalytic properties of bimetallic nanoparticles on the hexagonal boron nitride surface, *Tech. Phys. Lett.* 51 (2025).
- [197] H. Niu, Q. Yang, K. Tang, Y. Xie, Large-scale synthesis of single-crystalline MgO with bone-like nanostructures, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 881–888. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9138-x>.
- [198] L. Li, X. Liu, H. He, N. Zhang, Z. Liu, G. Zhang, A novel two-dimensional MgO-h-BN nanomaterial supported Pd catalyst for CO oxidation reaction, *Catal. Today* 332 (2019) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.025>.
- [199] R. Singhal, E. Echeverria, D.N. McIlroy, R.N. Singh, Chemical vapor deposition growth of magnesium-doped hexagonal boron nitride films via in situ doping, *J. Mater. Res.* 37 (2022) 2369–2377. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00658-3>.

- [200] A.A. Makarova, L. Fernandez, D.Yu. Usachov, A. Fedorov, K.A. Bokai, D.A. Smirnov, C. Laubschat, D.V. Vyalikh, F. Schiller, J.E. Ortega, Oxygen Intercalation and Oxidation of Atomically Thin h-BN Grown on a Curved Ni Crystal, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 593–602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10574>.
- [201] Y. Liao, K. Tu, X. Han, L. Hu, J.W. Connell, Z. Chen, Y. Lin, Oxidative Etching of Hexagonal Boron Nitride Toward Nanosheets with Defined Edges and Holes, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14510. <https://doi.org/10.1038/srep14510>.
- [202] N. Khan, J. Li, J.H. Edgar, The thermal oxidation of hexagonal boron nitride single crystals: Dry and ambient air compared, *MRS Commun.* 12 (2022) 74–82. <https://doi.org/10.1557/s43579-021-00143-8>.
- [203] F. Ringleb, Y. Fujimori, M.A. Brown, W.E. Kaden, F. Calaza, H. Kuhlenbeck, M. Sterrer, H.-J. Freund, The role of exposed silver in CO oxidation over MgO(0 0 1)/Ag(0 0 1) thin films, *Catal. Today* 240 (2015) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.025>.
- [204] X. Gao, S. Wang, S. Lin, Defective Hexagonal Boron Nitride Nanosheet on Ni(111) and Cu(111): Stability, Electronic Structures, and Potential Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 24238–24247. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08097>.
- [205] Y. Ding, F. Torres-Davila, A. Khater, D. Nash, R. Blair, L. Tetard, Defect engineering in Boron Nitride for catalysis, *MRS Commun.* 8 (2018) 1236–1243. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.113>.
- [206] T.C.R. Rocha, A. Oestereich, D.V. Demidov, M. Hävecker, S. Zafeiratos, G. Weinberg, V.I. Bukhtiyarov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, The silver–oxygen system in catalysis: new insights by near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4554. <https://doi.org/10.1039/c2cp22472k>.
- [207] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄, *J. Catal.* 144 (1993) 175–192. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1322>.
- [208] W. Zhu, Z. Wu, G.S. Foo, X. Gao, M. Zhou, B. Liu, G.M. Veith, P. Wu, K.L. Browning, H.N. Lee, H. Li, S. Dai, H. Zhu, Taming interfacial electronic properties of platinum nanoparticles on vacancy-abundant boron nitride nanosheets for enhanced catalysis, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15291. <https://doi.org/10.1038/ncomms15291>.
- [209] J.C.S. Wu, Y.-C. Fan, C.-A. Lin, Deep Oxidation of Methanol Using a Novel Pt/Boron Nitride Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3225–3229. <https://doi.org/10.1021/ie020880l>.
- [210] M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu, Oxygen activation and dissociation on h-BN supported Au atoms, *Int. J. Quantum Chem.* 113 (2013) 443–452. <https://doi.org/10.1002/qua.24066>.

- [211] R. Sandström, E. Gracia-Espino, A. Annamalai, P.O.Å. Persson, I. Persson, J. Ekspong, H.R. Barzegar, T. Wågberg, Microwave-Induced Structural Ordering of Resilient Nanostructured L1₀-FePt Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 9785–9791. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01368>.
- [212] W.-D. Schneider, C. Laubschat, Actinide—noble-metal systems: An x-ray-photoelectron-spectroscopy study of thorium-platinum, uranium-platinum, and uranium-gold intermetallics, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 997–1005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.997>.
- [213] L. Chen, A. Yelon, E. Sacher, Formation of FePt Alloy Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: A Morphological and In Situ X-ray Photoelectron Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6902–6912. <https://doi.org/10.1021/jp301372j>.
- [214] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts, *ACS Catal.* 2 (2012) 1165–1178. <https://doi.org/10.1021/cs200418w>.
- [215] J.C. Amphlett, M.J. Evans, R.F. Mann, R.D. Weir, Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol: Part 2: Kinetics of methanol decomposition using girdler G66B catalyst, *Can. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 605–611. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450630412>.
- [216] A.H.M.A. Wasey, S. Chakrabarty, G.P. Das, C. Majumder, *h*-BN Monolayer on the Ni(111) Surface: A Potential Catalyst for Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 10404–10408. <https://doi.org/10.1021/am404321x>.
- [217] S. Lin, J. Huang, X. Gao, A Cu(111) supported *h*-BN nanosheet: a potential low-cost and high-performance catalyst for CO oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22097–22105. <https://doi.org/10.1039/C5CP03027G>.
- [218] A.A. Lytkina, N.V. Orekhova, M.M. Ermilova, A.B. Yaroslavtsev, The influence of the support composition and structure (MXZr1-XO2-δ) of bimetallic catalysts on the activity in methanol steam reforming, *Int. J. Hydrog. Energy* 43 (2018) 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.182>.
- [219] A.T. Matveev, E.S. Permyakova, A.M. Kovalskii, D. Leibo, I.V. Shchetinin, K.I. Maslakov, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, A.S. Konopatsky, New insights into synthesis of nanocrystalline hexagonal BN, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19866–19872. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.041>.
- [220] A.S. Konopatsky, V.V. Kalinina, D.V. Barilyuk, D.V. Shtansky, Polyol Synthesis of Bimetallic FePt Nanoparticles over *h*-BN Substrate, *Mater. Sci. Forum* 1128 (2024) 51–56. <https://doi.org/10.4028/p-Jz9WEV>.
- [221] A.S. Konopatsky, V.V. Kalinina, A.S. Savchenko, Denis.V. Leybo, E.V. Sukhanova, V.S. Baidyshev, Z.I. Popov, A.V. Bondarev, J. Polčák, D.V. Shtansky, Structure, magnetic and

- adsorption properties of novel FePt/h-BN heteromaterials, *Nano Res.* 16 (2023) 1473–1481.
<https://doi.org/10.1007/s12274-022-4672-0>.
- [222] A.S. Konopatsky, K.L. Firestein, N.D. Evdokimenko, A.L. Kustov, V.S. Baidyshev, I.V. Chepkasov, Z.I. Popov, A.T. Matveev, I.V. Shetinin, D.V. Leybo, I.N. Volkov, A.M. Kovalskii, D. Golberg, D.V. Shtansky, Microstructure and catalytic properties of Fe₃O₄/BN, Fe₃O₄(Pt)/BN, and FePt/BN heterogeneous nanomaterials in CO₂ hydrogenation reaction: Experimental and theoretical insights, *J. Catal.* 402 (2021) 130–142.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.08.026>.
- [223] A. Konopatsky, D. Leybo, A. Ryzhova, T. Teplyakova, D. Baryliuk, E. Chikanova, E. Sukhanova, V. Baidyshev, Z. Popov, D. Shtansky, CO₂ hydrogenation over bimetallic FePt nanoparticles supported by defective h-BN, *Mater. Chem. Phys.* 352 (2026) 132058.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2026.132058>.
- [224] A. Konopatsky, T. Teplyakova, E. Sukhanova, V. Baidyshev, Z. Popov, D. Shtansky, Oxidation peculiarities and defects formation in h-BN micro- and nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 61 (2026) 22644–22658. <https://doi.org/10.1007/s10853-026-13169-x>.
- [225] Y. Liao, K. Tu, X. Han, L. Hu, J.W. Connell, Z. Chen, Y. Lin, Oxidative Etching of Hexagonal Boron Nitride Toward Nanosheets with Defined Edges and Holes, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14510. <https://doi.org/10.1038/srep14510>.
- [226] L. Li, L. Suo, P. Lu, S. Li, J. Yang, Large-scale production of hexagonal boron nitride nanosheets by dry vibration milling at room temperature, *Mater. Lett.* 312 (2022) 131641.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131641>.
- [227] X. Ma, N.-H. Lee, H.-J. Oh, S.-C. Jung, W.-J. Lee, S.-J. Kim, Morphology control of hexagonal boron nitride by a silane coupling agent, *J. Cryst. Growth* 316 (2011) 185–190.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.12.066>.
- [228] T.C.R. Rocha, D. Zanchet, Structural Defects and Their Role in the Growth of Ag Triangular Nanoplates, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6989–6993.
<https://doi.org/10.1021/jp0702696>.
- [229] V. Resta, C.N. Afonso, E. Piscopiello, G. Van Tendeloo, Role of substrate on nucleation and morphology of gold nanoparticles produced by pulsed laser deposition, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 235409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235409>.
- [230] A. Goguet, F.C. Meunier, D. Tibiletti, J.P. Breen, R. Burch, Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20240–20246. <https://doi.org/10.1021/jp047242w>.

- [231] J. Lee, P. Tieu, J. Finzel, W. Zang, X. Yan, G. Graham, X. Pan, P. Christopher, How Pt Influences H₂ Reactions on High Surface-Area Pt/CeO₂ Powder Catalyst Surfaces, *JACS Au* 3 (2023) 2299–2313. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00330>.
- [232] N. Yodsin, C. Runnim, S. Tungkamani, V. Promarak, S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, DFT Study of Catalytic CO₂ Hydrogenation over Pt-Decorated Carbon Nanocones: H₂ Dissociation Combined with the Spillover Mechanism, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 1941–1949. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08776>.
- [233] S. Yang, H. Liu, H. Huang, Z. Zhang, Fabrication of superparamagnetic magnetite/poly(styrene-co-12-acryloxy-9-octadecenoic acid) nanocomposite microspheres with controllable structure, *J. Colloid Interface Sci.* 338 (2009) 584–590. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.007>.
- [234] C. Wu, Z. Li, S. Dong, K. Zhou, D. Ding, R. Liu, W. Pei, Small-Size Intermetallic FeMnPt Nanoparticles Electrocatalyst for HER Under Acidic and Alkaline Conditions, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 8093–8101. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00570>.
- [235] Y.K. Takahashi, T. Koyama, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono, Size dependence of ordering in FePt nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 2690–2696. <https://doi.org/10.1063/1.1643187>.
- [236] T.M. David, K.I. Gnanasekar, P. Wilson, P. Sagayaraj, T. Mathews, Effect of Ni, Pd, and Pt Nanoparticle Dispersion on Thick Films of TiO₂ Nanotubes for Hydrogen Sensing: TEM and XPS Studies, *ACS Omega* 5 (2020) 11352–11360. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00292>.
- [237] J. Zhu, G. Zhang, W. Li, X. Zhang, F. Ding, C. Song, X. Guo, Deconvolution of the Particle Size Effect on CO₂ Hydrogenation over Iron-Based Catalysts, *ACS Catal.* 10 (2020) 7424–7433. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01526>.
- [238] J.E. Wittig, J. Bentley, L.F. Allard, In situ investigation of ordering phase transformations in FePt magnetic nanoparticles, *Ultramicroscopy* 176 (2017) 218–232. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.11.025>.
- [239] J. Kirchner, J.K. Anolleck, H. Lösch, S. Kureti, Methanation of CO₂ on iron based catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.025>.
- [240] S. Najari, S. Saeidi, A. Sapi, . Szamosvolgyi, . Papp, A. Efremova, H. Bali, Z. Konya, Synergistic enhancement of CO₂ hydrogenation to C₅+ hydrocarbons using mixed Fe₅C₂ and Na-Fe₃O₄ catalysts: Effects of oxide/carbide ratio, proximity, and reduction, *Chem. Eng. J.* 485 (2024) 149787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149787>.

- [241] Z. Han, C. Tang, J. Wang, L. Li, C. Li, Atomically dispersed Ptn⁺ species as highly active sites in Pt/In₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *J. Catal.* 394 (2021) 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.06.018>.
- [242] V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, XPS for in situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions, *J. Struct. Chem.* 52 (2011) 90–101. <https://doi.org/10.1134/S0022476611070134>.
- [243] S. Prabhudev, M. Bugnet, G. Zhu, C. Bock, G.A. Botton, Surface Segregation of Fe in Pt–Fe Alloy Nanoparticles: Its Precedence and Effect on the Ordered-Phase Evolution during Thermal Annealing, *ChemCatChem* 7 (2015) 3655–3664. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500380>.
- [244] M. Wei, Q. Fu, H. Wu, A. Dong, X. Bao, Hydrogen Intercalation of Graphene and Boron Nitride Monolayers Grown on Pt(111), *Top. Catal.* 59 (2016) 543–549. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0516-4>.
- [245] E. Janin, M. Björkqvist, T.M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U.O. Karlsson, A. Rosengren, Hydrogen adsorption on the (111)(×)30°-Sn surface alloy studied by high resolution core level photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 99 (1996) 371–378. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)00452-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)00452-7).
- [246] M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi, Hydrogen-Induced Crystal Structural Transformation of FePt Nanoparticles at Low Temperature, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7231–7234. <https://doi.org/10.1021/jp072201w>.
- [247] Y. An, A. Kuc, P. Petkov, M. Lozada-Hidalgo, T. Heine, On the Chemistry and Diffusion of Hydrogen in the Interstitial Space of Layered Crystals *h* -BN, MoS₂ , and Graphite, *Small* 15 (2019) 1901722. <https://doi.org/10.1002/smll.201901722>.
- [248] D.P. Rai, B. Chettri, P.K. Patra, S. Sattar, Hydrogen Storage in Bilayer Hexagonal Boron Nitride: A First-Principles Study, *ACS Omega* 6 (2021) 30362–30370. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03443>.
- [249] R.J. Joseyphus, K. Shinoda, Y. Sato, K. Tohji, B. Jeyadevan, Composition controlled synthesis of fcc-FePt nanoparticles using a modified polyol process, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2402–2406. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1951-9>.
- [250] H. Lv, Y. Lei, A. Datta, G. Wang, Influence of surface segregation on magnetic properties of FePt nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 132405. <https://doi.org/10.1063/1.4822172>.
- [251] F. Han, L. Ma, Q. Sun, C. Lei, A. Lu, Rationally designed carbon-coated Fe₃O₄ coaxial nanotubes with hierarchical porosity as high-rate anodes for lithium ion batteries, *Nano Res.* 7 (2014) 1706–1717. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0531-y>.

- [252] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, *Appl. Catal. Gen.* 326 (2007) 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.021>.
- [253] O.A. Teplov, Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates, *Russ. Metall. Met.* 2012 (2012) 8–21. <https://doi.org/10.1134/S0036029512010132>.
- [254] D. Spreitzer, J. Schenk, Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review, *Steel Res. Int.* 90 (2019) 1900108. <https://doi.org/10.1002/srin.201900108>.
- [255] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub, K.-W. Jun, J.-S. Hwang, K.-W. Lee, Fischer–Tropsch on Iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer–Tropsch Regime and Construction of the Catalyst, *Top. Catal.* 26 (2003) 41–54. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.00000012986.46680.28>.
- [256] L. Pastor-Pérez, F. Baibars, E. Le Sache, H. Arellano-García, S. Gu, T.R. Reina, CO₂ valorisation via Reverse Water-Gas Shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts, *J. CO₂ Util.* 21 (2017) 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.009>.
- [257] M.D. Porosoff, J.G. Chen, Trends in the catalytic reduction of CO₂ by hydrogen over supported monometallic and bimetallic catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.01.022>.
- [258] Y.H. Choi, Y.J. Jang, H. Park, W.Y. Kim, Y.H. Lee, S.H. Choi, J.S. Lee, Carbon dioxide Fischer–Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 605–610. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.072>.
- [259] X. Wang, G. Yang, J. Zhang, S. Chen, Y. Wu, Q. Zhang, J. Wang, Y. Han, Y. Tan, Synthesis of isoalkanes over a core (Fe–Zn–Zr)–shell (zeolite) catalyst by CO₂ hydrogenation, *Chem. Commun.* 52 (2016) 7352–7355. <https://doi.org/10.1039/C6CC01965J>.
- [260] H. Gu, J. Ding, Q. Zhong, Y. Zeng, F. Song, Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe K/ZrO₂ catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 44 (2019) 11808–11816. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.046>.
- [261] L. Pastor-Pérez, M. Shah, E. Le Saché, T. Ramirez Reina, Improving Fe/Al₂O₃ Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction: On the Effect of Cs as Activity/Selectivity Promoter, *Catalysts* 8 (2018) 608. <https://doi.org/10.3390/catal8120608>.
- [262] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, P. Prasassarakich, Higher Hydrocarbons Synthesis from CO₂ Hydrogenation Over K- and La-Promoted Fe–Cu/TiO₂ Catalysts, *Top. Catal.* 61 (2018) 1551–1562. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1023-1>.

- [263] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song, P. Prasassarakich, Fe-based bimetallic catalysts supported on TiO₂ for selective CO₂ hydrogenation to hydrocarbons, *J. CO₂ Util.* 25 (2018) 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.014>.
- [264] Ya.A. Pokusaeva, A.E. Koklin, O.L. Eliseev, R.V. Kazantsev, V.I. Bogdan, Hydrogenation of carbon oxides over the Fe-based catalysts on the carbon support, *Russ. Chem. Bull.* 69 (2020) 237–240. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2751-5>.
- [265] Ya.A. Pokusaeva, A.E. Koklin, O.L. Eliseev, R.V. Kazantsev, V.I. Bogdan, Hydrogenation of carbon oxides over the Fe-based catalysts on the carbon support, *Russ. Chem. Bull.* 69 (2020) 237–240. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2751-5>.
- [266] Y. Wang, H. Arandiyani, J. Scott, K.-F. Aguey-Zinsou, R. Amal, Single Atom and Nanoclustered Pt Catalysts for Selective CO₂ Reduction, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6781–6789. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00817>.
- [267] M. Mihet, G. Blanita, M. Dan, L. Barbu-Tudoran, M.D. Lazar, Pt/UiO-66 Nanocomposites as Catalysts for CO₂ Methanation Process, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 3187–3196. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16607>.
- [268] A. Konopatsky, A. Kustov, N. Evdokimenko, A. Shesterkina, L.A. Varlamova, T. Teplyakova, D. Leybo, L.Yu. Antipina, P.B. Sorokin, X. Fang, D.V. Shtansky, Layered Ferrihydrite and BN Nanoparticle Heterostructures Doped with Ag for CO₂ Hydrogenation, *ACS Appl. Nano Mater.* 7 (2024) 10257–10267. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00718>.
- [269] D. Leybo, K.L. Firestein, N.D. Evdokimenko, A.A. Ryzhova, V.S. Baidyshev, I.V. Chepkasov, Z.I. Popov, A.L. Kustov, A.S. Konopatsky, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Ball-Milled Processed, Selective Fe/ h -BN Nanocatalysts for CO₂ Hydrogenation, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 16475–16488. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03540>.
- [270] D.V. Leybo, A.A. Ryzhova, A.T. Matveev, K.L. Firestein, P.A. Tarakanov, A.S. Konopatsky, A.L. Trigub, E.V. Sukhanova, Z.I. Popov, D.V. Golberg, D.V. Shtansky, Iron phthalocyanine derived Fe₁ /h-BN single atom catalysts for CO₂ hydrogenation, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 11874–11888. <https://doi.org/10.1039/D3TA00356F>.
- [271] K.A. Kokina, A.S. Konopatsky, E.S. Chikanova, D.V. Barilyuk, T.O. Teplakova, D.V. Leybo, E.V. Sukhanova, Z.I. Popov, A.Y. Antonov, O.A. Boeva, S.A. Efimov, D.V. Shtansky, Does high-entropy oxide (CrMnFeCoNi)₃O₄ catalyst require support to improve performance in CO₂ hydrogenation?, *Chin. J. Catal.* 85 (2026) 168–181. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(26\)65030-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(26)65030-9).
- [272] D. Rechenbach, H. Jacobs, ChemInform Abstract: Structure Determination of ζ-Fe₂N by Neutron and Synchrotron Powder Diffraction., *ChemInform* 27 (1996) chin.199630007. <https://doi.org/10.1002/chin.199630007>.

- [273] Z. Zhang, H. Yin, G. Yu, S. He, J. Kang, Z. Liu, K. Cheng, Q. Zhang, Y. Wang, Selective hydrogenation of CO₂ and CO into olefins over Sodium- and Zinc-Promoted iron carbide catalysts, *J. Catal.* 395 (2021) 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.036>.
- [274] L.J. Swartzendruber, The Ag–Fe (Silver-Iron) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 5 (1984) 560–564. <https://doi.org/10.1007/BF02868316>.
- [275] A.S. Savel'eva, O.V. Vodyankina, Formation of the active surface of Ag/SiO₂ catalysts in the presence of FeO x additives, *Russ. J. Phys. Chem. A* 88 (2014) 2203–2208. <https://doi.org/10.1134/S0036024414120280>.
- [276] C.J. Masina, J.H. Neethling, E.J. Olivier, E. Ferg, S. Manzini, L. Lodya, P. Mohlala, M.W. Ngobeni, Mechanism of reduction in hydrogen atmosphere and thermal transformation of synthetic ferrihydrite nanoparticles, *Thermochim. Acta* 599 (2015) 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.018>.
- [277] H. Noro, R. Persaud, J.A. Venables, Surface diffusion of Ag on Fe(110), *Surf. Sci.* 357–358 (1996) 879–884. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(96\)00284-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00284-1).
- [278] N.D. Evdokimenko, G.I. Kapustin, O.P. Tkachenko, K.B. Kalmykov, A.L. Kustov, Zn Doping Effect on the Performance of Fe-Based Catalysts for the Hydrogenation of CO₂ to Light Hydrocarbons, *Molecules* 27 (2022) 1065. <https://doi.org/10.3390/molecules27031065>.
- [279] E. Corrao, F. Salomone, E. Giglio, M. Castellino, S.M. Ronchetti, M. Armandi, R. Pirone, S. Bensaid, CO₂ conversion into hydrocarbons via modified Fischer-Tropsch synthesis by using bulk iron catalysts combined with zeolites, *Chem. Eng. Res. Des.* 197 (2023) 449–465. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.07.052>.
- [280] Q. Zhang, L. Pastor-Pérez, Q. Wang, T. Ramirez Reina, Conversion of CO₂ to added value products via rWGS using Fe-promoted catalysts: Carbide, metallic Fe or a mixture?, *J. Energy Chem.* 66 (2022) 635–646. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.09.015>.
- [281] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703. <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>.
- [282] J.S. Hwang, K.-W. Jun, K.-W. Lee, Deactivation and regeneration of Fe-K/alumina catalyst in CO₂ hydrogenation, *Appl. Catal. Gen.* 208 (2001) 217–222. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00701-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00701-8).
- [283] J.-S. Kim, S. Lee, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee, Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons, *Catal. Today* 115 (2006) 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.038>.
- [284] B. Liang, T. Sun, J. Ma, H. Duan, L. Li, X. Yang, Y. Zhang, X. Su, Y. Huang, T. Zhang, Mn decorated Na/Fe catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 456–464. <https://doi.org/10.1039/C8CY02275E>.

- [285] H.C. Wu, Y.C. Chang, J.H. Wu, J.H. Lin, I.K. Lin, C.S. Chen, Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4154–4163.
<https://doi.org/10.1039/C5CY00667H>.
- [286] C. Molinet-Chinaglia, S. Shafiq, P. Serp, Low Temperature Sabatier CO₂ Methanation, *ChemCatChem* 16 (2024) e202401213. <https://doi.org/10.1002/cctc.202401213>.
- [287] J. Liu, B. Li, J. Cao, C. Song, X. Guo, Effects of indium promoter on iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to hydrocarbons, *J. CO₂ Util.* 65 (2022) 102243.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102243>.
- [288] K. Jiang, X. Zhou, Y. Gao, T. Yang, M. Zhang, Z. Xu, Z. Liu, CO₂ methanation over Ru catalysts: Support engineering on the induction period via tuning metal-support interaction, *Fuel* 397 (2025) 135413. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135413>.

Приложение 1

Статьи по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах

1. Konopatsky A., Leybo D., Firestein K., Popov Z., Bondarev A., Manakhov A., Permyakova E., Shtansky D., Golberg D. Synthetic routes, structure and catalytic activity of Ag/BN nanoparticle hybrids toward CO oxidation reaction // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 368. – P. 217–227. – DOI: 10.1016/j.jcat.2018.10.016.
2. Konopatsky A., Firestein K., Leybo D., Popov Z., Larionov K., Steinman A., Kovalskii A., Matveev A., Manakhov A., Sorokin P., Golberg D., Shtansky D. BN nanoparticle/Ag hybrids with enhanced catalytic activity: theory and experiments // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1652–1662. – DOI: 10.1039/C7CY02207G.
3. Konopatsky A., Firestein K., Leybo D., Sukhanova E., Popov Z., Fang X., Manakhov A., Kovalskii A., Matveev A., Shtansky D., Golberg D. Structural evolution of Ag/BN hybrids via polyol-assisted fabrication process and their catalytic activity in CO oxidation // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – P. 6460–6470. – DOI: 10.1039/C9CY01464K.
4. Kovalskii A., Matveev A., Popov Z., Volkov I., Sukhanova E., Lytkina A., Yaroslavtsev A., Konopatsky A., Leybo D., Bondarev A., Shchetinin I., Firestein K., Shtansky D., Golberg D. (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – new efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 395. – Art. 125109. – DOI: 10.1016/j.cej.2020.125109.
5. Konopatsky A., Leybo D., Firestein K., Chepkasov I., Popov Z., Permyakova E., Volkov I., Kovalskii A., Matveev A., Shtansky D., Golberg D. Polyol synthesis of Ag/BN nanohybrids and their catalytic stability in CO oxidation reaction // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12. – P. 1–8. – DOI: 10.1002/cctc.201902257.
6. Konopatsky A., Firestein K., Evdokimenko N., Kustov A., Baidyshev V., Chepkasov I., Popov Z., Matveev A., Shchetinin I., Leybo D., Volkov I., Kovalskii A., Golberg D., Shtansky D. Microstructure and catalytic properties of Fe₃O₄/BN, Fe₃O₄(Pt)/BN, and FePt/BN heterogeneous nanomaterials in CO₂ hydrogenation reaction: experimental and theoretical insights // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 402. – P. 130–142. – DOI: 10.1016/j.jcat.2021.08.026.
7. Konopatsky A., Firestein K., Volkov I., Leybo D., Kalinina V., Golberg D., Shtansky D. New heterogeneous nanostructured catalysts based on transition metal nanoparticles and hexagonal boron nitride // *Technical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 42, No. 11. – P. 792–795. – DOI: 10.1134/S1063785021080186.

8. Kovalskii A., Volkov I., Evdokimenko N., Tkachenko O., Leybo D., Chepkasov I., Popov Z., Matveev A., Manakhov A., Permyakova E., Konopatsky A., Kustov A., Golberg D., Shtansky D. Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 303. – Art. 120891. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120891.
9. Konopatsky A., Kalinina V., Savchenko A., Leybo D., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Bondarev A., Polčák J., Shtansky D. Structure, magnetic and adsorption properties of novel FePt/h-BN heteromaterials // *Nano Research*. – 2022. – Vol. 16. – P. 1473–1481. – DOI: 10.1007/s12274-022-4672-0.
10. Shtansky D., Matveev A., Permyakova E., Leybo D., Konopatsky A., Sorokin P. Recent progress in fabrication and application of BN nanostructures and BN-based nanohybrids // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, No. 16. – Art. 2810. – DOI: 10.3390/nano12162810.
11. Leybo D., Firestein K., Evdokimenko N., Ryzhova A., Baidyshev V., Chepkasov I., Popov Z., Kustov A., Konopatsky A., Golberg D., Shtansky D. Ball-milled processed, selective Fe/h-BN nanocatalysts for CO₂ hydrogenation // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – Vol. 5, No. 11. – P. 16475–16488. – DOI: 10.1021/acsanm.2c03540.
12. Konopatsky A., Leybo D., Kalinina V., Zilberberg I., Antipina L., Sorokin P., Shtansky D. Synergistic catalytic effect of Ag and MgO nanoparticles supported on defective BN surface in CO oxidation reaction // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 2. – Art. 470. – DOI: 10.3390/ma16020470.
13. Matveev A., Firestein K., Konopatsky A., Volkov I., Leybo D., Koskin A., Vedyagin A., Golberg D., Sorokin P., Shtansky D. Oxygen-containing hexagonal boron nitride with an extremely small amount of Pt in CO oxidation // *Materials Letters*. – 2023. – Vol. 337. – Art. 133995. – DOI: 10.1016/j.matlet.2023.133995.
14. Leybo D., Ryzhova A., Matveev A., Firestein K., Tarakanov P., Konopatsky A., Trigub A., Sukhanova E., Popov Z., Golberg D., Shtansky D. Iron phthalocyanine derived Fe₁/h-BN single atom catalysts for CO₂ hydrogenation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11, No. 22. – P. 11874–11888. – DOI: 10.1039/D3TA00356F.
15. Konopatsky A., Kustov A., Evdokimenko N., Shesterkina A., Varlamova L., Teplyakova T., Leybo D., Antipina L., Sorokin P., Fang X., Shtansky D. Layered ferrihydrite and BN nanoparticle heterostructures doped with Ag for CO₂ hydrogenation // *ACS Applied Nano Materials*. – 2024. – Vol. 7, No. 9. – P. 10257–10267. – DOI: 10.1021/acsanm.4c00718.
16. Kokina K., Konopatsky A., Chikanova E., Barilyuk D., Teplyakova T., Leybo D., Sukhanova E., Popov Z., Antonov A., Boeva O., Efimov S., Shtansky D. Does high-entropy oxide (CrMnFeCoNi)₃O₄ catalyst require support to improve performance in CO₂

- hydrogenation? // Chinese Journal of Catalysis. – 2024. – Vol. 85. – P. 168–181. – DOI: 10.1016/S1872-2067(26)65030-9.
17. Konopatsky A., Kalinina V., Barilyuk D., Shtansky D. Polyol synthesis of bimetallic FePt nanoparticles over h-BN substrate // Materials Science Forum. – 2024. – Vol. 1128. – P. 51–56. – DOI: 10.4028/p-Jz9WEV.
 18. Konopatsky A., Kalinina V., Barilyuk D., Shtansky D. Effect of the activation environment on the thermocatalytic properties of bimetallic nanoparticles on hexagonal boron nitride surfaces // Technical Physics Letters. – 2025. – Vol. 51, No. 11. – P. 57–60. – DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60490.20212.
 19. Konopatsky A., Teplyakova T., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Shtansky D. Oxidation peculiarities and defects formation in h-BN micro- and nanoparticles // Journal of Materials Science. – 2026. – Vol. 61, No. 31. – P. 22644–22658. – DOI:10.1007/s10853-026-13169-x.
 20. Konopatsky A., Leybo D., Ryzhova A., Teplyakova T., Baryliuk D., Chikanova E., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Shtansky D. CO₂ hydrogenation over bimetallic FePt nanoparticles supported by defective h-BN // Materials Chemistry and Physics. – 2026. – Vol. 352. – Art. 132058. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2026.132058.

Объекты интеллектуальной собственности (ноу-хау)

1. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В. Способ синтеза и термической обработки биметаллических каталитически активных наночастиц на поверхности носителя на основе гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 05-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
2. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Котякова К.Ю., Кутжанов М.К., Штанский Д.В. Способ получения наноразмерного порошка гексагонального нитрида бора путём высокоэнергетического шарового размола. Ноу-хау № 06-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
3. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В. Способ синтеза и активации катализаторов на основе высокоэнтропийного оксида (CrFeCoNiMn)₃O₄ и гетероструктуры (CrFeCoNiMn)₃O₄/TiO₂ для эффективного гидрирования углекислого газа. Ноу-хау № 07-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
4. Волков И.Н., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Конопацкий А.С., Штанский Д.В. Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/h-BN. Ноу-хау № 5-457-2022 ОИС от 05.04.2022.

5. Матвеев А.Т., Штанский Д.В., Ковальский А.М., Конопацкий А.С., Пермякова Е.С., КORTE Шакти Таня, Волков И.Н. Способ получения нанокристаллического гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 13-457-2019 ОИС от 09.12.2019.
6. Штанский Д.В., Матвеев А.Т., Ковальский А.М., Штейнман А.Э., Конопацкий А.С. Способ получения наногибридных катализаторов BN/Ag. Ноу-хау № 14-457-2017 ОИС от 15.11.2017.

Акты внедрения и акты испытаний

Практическая применимость результатов диссертационной работы подтверждается актами испытаний и актами внедрения, полученными от ООО «ТЕРМОКЕМ» и ООО «Фирма «Аэротест». Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс НИТУ МИСИС.

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора
ООО «ТЕРМОКЕМ»

 / Тушканов И. М. /
«21» апреля 2026 г.

АКТ № 21/04-2026-А
производственных испытаний катализаторов дожига
монооксида углерода (Ag/BN, Pt/BN, FePt/BN)

г. Черноголовка

«21» апреля 2026 г.

Мы, нижеподписавшиеся составили настоящий акт о том, что в период с 13 апреля 2026 г. по 17 апреля 2026 г. на базе производственного комплекса ООО «ТЕРМОКЕМ» были проведены испытания образцов катализаторов в процессе окисления монооксида углерода (CO).

1. ЦЕЛЬ ИСПЫТАНИЙ

Определение каталитической активности и температуры зажигания экспериментальных образцов катализаторов на основе Ag, Pt и FePt, нанесенных на носитель гексагональный нитрид бора (h-BN), в реакции дожига CO до CO₂.

2. ОБЪЕКТ ИСПЫТАНИЙ

Для испытаний представлены три образца катализаторов в виде порошков:

- Образец №1: Катализатор Ag/BN
- Образец №2: Катализатор Pt/BN
- Образец №3: Катализатор FePt/BN

Концентрация активной фазы ~1 ат. %.

3. ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

- Установка: каталитический реактор постоянного потока с неподвижным слоем (U-образная кварцевая трубка), работающий при атмосферном давлении.
- Газовая смесь (реакционная среда): 5,6% CO, 11,2% O₂, He (баланс 83,2%).
- Аналитическое оборудование: газовый хроматограф для определения состава продуктов реакции.
- Средства измерения: расходомеры газов, ПИД-регулятор температуры печи.

4. РЕЖИМ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

4.1. Подготовка образца: Масса навески катализатора для каждого испытания составляла 50 мг.

4.2. Активация: Перед началом испытаний образец подвергался предварительной обработке в токе инертного газа (гелий) при температуре 200°C в течение 2 часов.

4.3. Условия реакции:

– Общий поток газовой смеси: 25 мл/мин.

– Объемная часовая скорость (GHSV): 43 200 мл·г⁻¹·ч⁻¹.

– Давление: атмосферное.

– Температурный диапазон измерений: от комнатной температуры до достижения 100% конверсии.

5. ДАТЫ НАЧАЛА И ОКОНЧАНИЯ ИСПЫТАНИЙ

– Начало: 20 апреля 2026 г. (пусконаладка и активация образцов).

– Окончание: 24 апреля 2026 г. (обработка хроматографических данных и завершение цикла измерений).

6. МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

ООО «ТЕРМОКЕМ»

Головной офис и производственный комплекс:

142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, Школьный бульвар, д. 1а. и г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 8

7. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Результаты измерения активности образцов в реакции окисления СО представлены в Таблице 1.

Таблица 1 Результаты испытаний

Состав катализатора	Температура начала реакции, °C	Величина конверсии, %	Температура 100% конверсии, °C	Продукты реакции
Ag, B, N	100	100	200	CO ₂
Pt, B, N	60	100	150	CO ₂
Fe, Pt, B, N	60	100	150	CO ₂

8. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

8.1. Все представленные образцы (Ag/BN, Pt/BN, FePt/BN) продемонстрировали способность к полной конверсии монооксида углерода (CO) в диоксид углерода (CO₂) в условиях эксперимента.

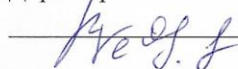
8.2. Наилучшую низкотемпературную активность показали образцы, содержащие Pt: Pt/BN и FePt/BN (температура начала реакции 60°C, полная конверсия достигается уже при 150°C).

8.3. Катализатор, включающий в состав биметаллическую активную фазу, обладает более высокой экономической целесообразностью ввиду меньшего расхода Pt, по сравнению с катализатором на основе однокомпонентной активной фазы (Pt).

8.4. По результатам испытаний комиссия рекомендует:

– Катализаторы составов Pt/BN и FePt/BN признать как наиболее перспективные для внедрения в технологический процесс дожига CO в составе выхлопных систем или установок очистки газов, где требуется эксплуатация при температурах от 60°C.

Директор по технологическому развитию

 / Кедров В.В. /

Заместитель директора

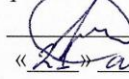
 / Тушканов И. М. /



Приложение 3

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Технокат» –
Управляющей организации ООО «ТЕРМОКЕМ»

 / Тушканов И. М. /
«21» апреля 2026 г.

АКТ

внедрения в практическую деятельность ООО «ТЕРМОКЕМ»
результатов диссертационной работы
Конопацкого Антона Сергеевича

Диссертационная работа Конопацкого Антона Сергеевича «Синтез и закономерности структурообразования гетерогенных материалов на основе наночастиц переходных металлов, их сплавов и оксидов на поверхности гексагонального BN для процессов окисления CO и гидрирования CO₂», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук, направлена на решение проблем, связанных с разработкой высокоэффективных каталитических систем для процессов глубокого окисления монооксида углерода.

В процессе выполнения диссертационной работы А. С. Конопацким были получены новые научные результаты, соответствующие мировому уровню и представляющие практический интерес для предприятий химической промышленности.

Результаты работы были внедрены в рамках опытно-технологической апробации каталитических систем на основе гексагонального нитрида бора в процессах дожигания монооксида углерода. Проведенные исследования показали высокую каталитическую активность разработанных материалов, что подтверждает высокий потенциал предложенных каталитических систем в качестве эффективных материалов для систем газоочистки.

Ответственный за внедрение

Генеральный директор ООО «Технокат» –
Управляющей организации ООО «ТЕРМОКЕМ»



/ Тушканов И. М. /

Приложение 4

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Фирма «Аэротест»

/ Фаерштейн Л. Б. /

августа 2026 г.



АКТ № 04/И-2026

**производственных испытаний экспериментального
термокаталитического чувствительного элемента с активным покрытием
на основе наночастиц FePt**

р.п. Томилино, Московская область

«25» августа 2026 г.

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в период с 02 по 25 августа 2026 г. на производственно-испытательной базе ООО «Фирма «Аэротест» проведены испытания экспериментального образца термокаталитического чувствительного элемента, в котором в качестве активного каталитического покрытия платиновой измерительной микроспирали использован порошок наночастиц FePt, разработанный в рамках диссертационной работы Конопацкого Антона Сергеевича.

1. ЦЕЛЬ ИСПЫТАНИЙ

Определение метрологических и эксплуатационных характеристик термокаталитического чувствительного элемента с активным покрытием из наночастиц FePt при детектировании метана (CH_4) и оценка возможности применения разработанного покрытия в составе газоаналитической аппаратуры в сравнении со штатным платино-палладиевым (Pt-Pd) покрытием.

2. ОБЪЕКТ ИСПЫТАНИЙ И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

На испытания представлены два чувствительных элемента в виде платиновых измерительных микроспиралей с каталитически активным покрытием:

— Образец №1 (испытуемый): рабочий чувствительный элемент (РЧЭ) с активным покрытием из порошка наночастиц FePt;

— Образец №2 (референсный): штатный рабочий чувствительный элемент с активным покрытием на основе платины и палладия (Pt-Pd).

Оба образца испытаны в составе измерительного моста совместно с каталитически пассивным сравнительным (компенсационным) чувствительным элементом (СЧЭ) по схеме термокаталитического (термохимического) сенсора. Принцип действия основан на каталитическом окислении определяемого горючего газа на нагретой поверхности РЧЭ: выделяющееся тепло изменяет электрическое сопротивление платиновой микроспирали, а возникающий разбаланс моста РЧЭ/СЧЭ пропорционален объемной доле определяемого компонента.

3. ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

— Измерительный стенд на базе газоанализатора АТЕСТ-2 (модификация АТЕСТ-2.Д.3) с блоком регистрации сигнала измерительного моста;

— Поверочные газовые смеси: CH_4 + воздух (номинальное значение 0,8–2,4 % об., ГСО 10642-2015);

— Поверочный нулевой газ (ПНГ) – воздух в баллонах под давлением по ТУ 6-21-5-82;

- Ротаметр типа РМ-А-0,063 ГУЗ ГОСТ 13045-81, редуктор (вентиль точной регулировки), калибровочная насадка;
- Климатическая камера для испытаний при крайних значениях рабочих температур; секундомер.

4. РЕЖИМ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

- 4.1. Подготовка образца: на платиновую измерительную микроспираль наносилось активное покрытие из порошка наночастиц FePt с последующим формированием каталитического слоя и приработкой; референсный образец подготовлен со штатным покрытием Pt-Pd.
- 4.2. Прогрев: перед измерениями образцы выдерживались в чистом воздухе до стабилизации показаний; время прогрева фиксировалось.
- 4.3. Подача газовых смесей осуществлялась через ротаметр и редуктор при расходе 0,15–0,25 л/мин; установка нуля проводилась в атмосфере, свободной от горючих газов.
- 4.4. Определяемые характеристики: чувствительность, время установления показаний $t(50)$ и $t(90)$ при скачкообразной подаче смеси, основная абсолютная погрешность по нескольким точкам диапазона, порог обнаружения, дрейф нуля за 20 суток (долговременная стабильность).
- 4.5. Испытания на устойчивость характеристик проводились при крайних значениях рабочего диапазона температур ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Оба образца испытывались по единой методике.

5. ДАТЫ НАЧАЛА И ОКОНЧАНИЯ ИСПЫТАНИЙ

- Начало: 02 августа 2026 г. (подготовка образцов, приработка, установка нуля).
- Окончание: 25 августа 2026 г. (завершение цикла измерений и обработка результатов).

6. МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

ООО «Фирма «Аэротест»
140072, Московская область, городской округ Люберцы, р.п. Томилино, ул. Жуковского, д. 5/1.
Тел./факс: (495) 557-85-30, (495) 557-85-42. E-mail: atest@atest.ru.

7. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Результаты сравнительных испытаний чувствительных элементов с покрытиями Pt-Pd и FePt приведены в Таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические и эксплуатационные характеристики чувствительных элементов

Параметр	Покрывтие Pt-Pd (референсное)	Покрывтие FePt (разработанное)	Требование по ТУ
Определяемый компонент	Метан (CH ₄)	Метан (CH ₄)	—
Диапазон измерения, % об.	0 – 2,5	0 – 2,5	0 – 2,5
Чувствительность, мВ/(% об.)	22	16	не нормируется
Время установления показаний $t(50)$ / $t(90)$, с	8 / 25	10 / 30	≤ 10 / ≤ 30
Основная абсолютная погрешность, % об.	$\pm 0,06$	$\pm 0,09$	$\pm 0,10$

Порог обнаружения, % об.	0,03	0,05	—
Время прогрева, мин	4	5	≤ 5
Дрейф нуля за 20 суток, % об.	$\leq 0,04$	$\leq 0,06$	в пределах Δ_0
Рабочий диапазон температур, °C	-20 ... +40	-20 ... +40	-20 ... +40
Наличие палладия в активном покрытии	присутствует	отсутствует	—
Относительная стоимость активного покрытия (оценочно), %	100	~60	—

8. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

8.1. Экспериментальный чувствительный элемент с активным покрытием из наночастиц FePt обеспечил устойчивое детектирование метана во всём диапазоне измерений (CH_4 , 0–2,5 % об.) с характеристиками в пределах требований технических условий ТУ 4215-028-50151796-15.

8.2. По совокупности метрологических характеристик (чувствительность, быстродействие, основная погрешность) покрытие FePt не превосходит штатное платино-палладиевое покрытие: полученные значения несколько ниже референсных, оставаясь сопоставимыми и в пределах допускаемых рабочих значений.

8.3. Ключевым преимуществом разработанного покрытия является отсутствие палладия и сниженное содержание металлов платиновой группы, что делает наночастицы FePt экономически привлекательной альтернативой традиционному покрытию Pt-Pd при сопоставимых эксплуатационных характеристиках.

8.4. С учётом ранее установленной высокой каталитической активности материалов на основе FePt в реакциях окисления, разработанное покрытие представляет интерес для детектирования и иных горючих и окисляемых компонентов газовых сред, что определяет перспективное направление дальнейших работ.

8.5. Комиссия рекомендует наночастицы FePt к дальнейшей отработке и внедрению в качестве активного покрытия чувствительных элементов термокаталитических газосигнализаторов как экономичную альтернативу платино-палладиевым покрытиям.

Ответственный исполнитель, инженер-разработчик



/ Ивашев А.В. /

Приложение 5

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Фирма «Аэротест»

Фадеев Л. Б. /

20 26 г.



АКТ

**внедрения в практическую деятельность ООО «Фирма «Аэротест»
результатов диссертационной работы
Конопацкого Антона Сергеевича**

Диссертационная работа Конопацкого Антона Сергеевича «Синтез и закономерности структурообразования гетерогенных материалов на основе наночастиц переходных металлов, их сплавов и оксидов на поверхности гексагонального BN для процессов окисления CO и гидрирования CO₂», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук, посвящена созданию наноструктурированных каталитически активных материалов на основе наночастиц переходных металлов и их сплавов. Полученные автором результаты обладают научной новизной, отвечают современному мировому уровню исследований и представляют существенную практическую ценность для предприятий, разрабатывающих и производящих газоаналитическую аппаратуру и средства контроля состава газовых сред.

В рамках сотрудничества с ООО «Фирма «Аэротест» разработанные автором материалы, в частности порошок наночастиц FePt, прошли опытную апробацию в качестве активного каталитического покрытия чувствительных элементов термокатализаторов. Апробация подтвердила пригодность предложенных материалов для формирования функциональных слоёв чувствительных элементов и их работоспособность в составе газоаналитической аппаратуры предприятия.

Установлено, что применение разработанных материалов обеспечивает детектирование целевых компонентов газовой среды в пределах требований, предъявляемых к средствам измерений, при отсутствии палладия и сниженном содержании металлов платиновой группы в активном покрытии, что определяет их экономическую привлекательность в сравнении с традиционными платино-палладиевыми покрытиями. Результаты работы были внедрены в практическую деятельность ООО «Фирма «Аэротест» в рамках опытно-технологической апробации при разработке перспективных чувствительных элементов газосигнализаторов.

Ответственный за внедрение

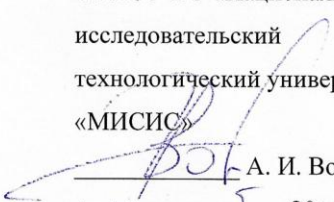
Ведущий инженер ООО «Фирма «Аэротест»

/ Иваших А.В. /

Приложение 6

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образованию
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский
технологический университет
«МИСИС»

 А. И. Воронин

«21» сентября 2026 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертации Конопацкого Антона Сергеевича в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что основные научные положения, выводы и рекомендации докторской диссертации Конопацкого Антона Сергеевича на тему «Синтез и закономерности структурообразования гетерогенных материалов на основе наночастиц переходных металлов, их сплавов и оксидов на поверхности гексагонального BN для процессов окисления CO и гидрирования CO₂» (специальность 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы) внедрены в учебный процесс ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Результаты диссертационной работы использованы при разработке и реализации онлайн-курса «Материаловедение в катализе», размещённого на национальной платформе «Открытое образование» в части, посвящённой методам синтеза гетерогенных наноструктурных катализаторов на основе наночастиц переходных металлов и их сплавов на поверхности гексагонального нитрида бора, а также современным методам исследования их состава, структуры и свойств.

Материалы курса рекомендованы при освоении дисциплин в области материаловедения и катализа студентами и аспирантами, обучающимися по направлениям подготовки, связанным с материаловедением, нанотехнологиями и химической технологией.

Директор центра открытого образования
НИТУ МИСИС

 / Е.В. Панькина /