

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

На правах рукописи

Волков Илья Николаевич

Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных
наноструктур нитрида бора

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Штанский Д.В.

Москва — 2022

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	14
1.1 Гетерогенный катализ. Гексагональный нитрида бора - новый носитель гетерогенных катализаторов.....	14
1.2 Методы синтеза наночастиц нитрида бора.....	19
1.2.1 Плазмотермический метод синтеза нитрида бора.....	21
1.2.2 Метод высокотемпературного химического синтеза из газовой фазы....	23
1.3 Наночастицы переходных металлов.....	25
1.3.1 Наночастицы системы (Ni,Cu).....	25
1.3.2 Наночастицы серебра.....	26
1.3.3 Наночастицы золота и платины.....	27
1.4 Выводы из литературного обзора.....	28
Глава 2. Экспериментальное исследование. Исходные материалы, оборудование и методы.....	30
2.1 Исходные реагенты.....	30
2.2 Методика эксперимента.....	31
2.2.1 Получение наночастиц нитрида бора.....	31
2.2.2 Поверхностное окисление наночастиц нитрида бора.....	33
2.2.3 Получение наночастиц системы никеля меди на поверхности нитрида бора.....	33
2.2.4 Получение наночастиц серебра на поверхности нитрида бора.....	34
2.2.5 Получение наночастиц платины на поверхности нитрида бора.....	34
2.2.6 Получение наночастиц золота на поверхности нитрида бора.....	34
2.3 Модельные каталитические реакции.....	35
2.3.1 Окисление монооксида углерода.....	35
2.3.2 Гидрирование диоксида углерода.....	36
2.3.3 Паровой риформинг метанола.....	36
2.4 Физико-химические методы исследования.....	38

Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	40
3.1 Исследование гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN.....	40
3.1.1 Исследование методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.....	40
3.1.2 Исследование методом рентгенофазового анализа, ИК- и РФЭ спектроскопии.....	43
3.1.3 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN в реакции парового риформинга метанола.....	47
3.1.4 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN в реакции окисления монооксида углерода.....	49
3.1.5 Структурная характеристика после парового риформинга метанола....	50
3.1.6 Теоретическое моделирование.....	51
3.1.7 Вывод.....	54
3.2 Исследование гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN.....	54
3.2.1 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии....	55
3.2.2 Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	57
3.2.3 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN в реакции окисления монооксида углерода.....	57
3.2.4 Теоретическое моделирование.....	67
3.2.5 Вывод.....	70
3.3 Исследование гетерогенных наночастиц систем Au/h-BNO _x , Au/h-BN, Pt/h-BNO _x и Pt/h-BN.....	71
3.3.1 Исследование методом сканирующей электронной микроскопии.....	71
3.3.2 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии....	72
3.3.3 Исследование методом рентгенофазового анализа, ИК- и КР спектроскопии.....	77
3.3.4 Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	81

3.3.5 Исследование адсорбции молекул CO ₂ на поверхности гетерогенных наночастиц.....	82
3.3.6 Исследование каталитических свойств гетерогенных катализаторов систем Au/h-BN, Au/h-BNO _x , Pt/h-BN и Pt/h-BNO _x в реакции окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода.....	84
3.3.7 Теоретическое моделирование.....	88
3.3.8 Вывод.....	93
Заключение.....	95
Список использованных источников.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	113
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	114

Список сокращений

Ag/h-BN_2	гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN после 2 минут синтеза
Ag/h-BN_7	гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN после 7 минут синтеза
Ag/h-BN_20	гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN после 20 минут синтеза
Ag/h-BN_60	гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN после 60 минут синтеза
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ВЕ	энергия связи
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ИК (ИКС)	инфракрасная (инфракрасная спектроскопия)
РФА	рентгенофазовый анализ
ПЭГ	полиэтиленгликоль
DFT	теория функционала плотности
ЭДС	энергодисперсионная спектроскопия
ЯОП	ядерная оценка плотности
FWHM	полная ширина на половине высоты
WGSР	реакция конверсии водяного пара (Water-Gas-Shift Reaction)

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим технологическим направлением современности является органический синтез – комплекс химических процессов, способствующих получению новых материалов для народно-хозяйственной деятельности и технологического развития. Одновременно с этим перед человечеством остро стоит задача рационального природопользования. Решение этой задачи возможно обеспечить путем оптимизации способов получения ресурсов и переработки и сокращения отходов. Серьезным прорывом в решении этих вопросов стало открытие и применение химического катализа. Катализ заключается в избирательном ускорении термодинамически разрешенных химических реакций в присутствии вещества – катализатора, которое способно активировать химическое взаимодействие между реагентами и сохранять свои свойства в течение длительного времени и многократно повторяющихся циклов работы [1]. Катализ, в целом, возможно разделить на гетерогенный и гомогенный. Если катализатор находится в одной фазе с реагентами, катализ относят к гомогенному, если в разных фазах - гетерогенным. Во втором случае, как правило, катализатор представлен твердой фазой, а реагенты находятся в жидком, или газообразном состоянии. В случае использования гетерогенных катализаторов ключевыми факторам, влияющим на эффективность, являются площадь межфазного контакта между катализатором и реагентами, стабильность фазового и химического состава катализатора, а также оптимальные значения адсорбции и десорбции реагентов на границе раздела фаз.

Современный гетерогенный катализатор (каталитическая система), зачастую, представляет из себя гетерогенный материал, состоящий из двух компонентов – носителя и активного вещества. При инжиниринге подобных систем исходят из целевого применения конкретного катализатора, а именно химической реакции, в которой он будет применяться. Однако, существует ряд

веществ, которые показывают каталитическую активность в широком спектре химических реакций и самые известные из них – переходные металлы.

Оптимизация свойств каталитических материалов, в которых активный компонент представлен переходными металлами, является одним из наиболее изучаемых направлений каталитического материаловедения. Одним из универсальных модельных объектов для изучения процессов гетерогенного катализа является золото. Благодаря уникальной особенности формирования характерной полосы плазмонного резонанса, сильно коррелирующей с размерностью частиц, этот материал очень удобен в изучении спектральными методами. Наночастицы платины и серебра известны в качестве эффективных катализаторов химических процессов. Их альтернативой могут являться никель и медь. Они существенно доступнее благородных металлов, при этом показывают высокую каталитическую активность в ряде химических реакций. Вторым важным компонентом гетерогенных катализаторов является носитель, который служит для увеличения эффективности работы активных металлов. Носитель представляет собой, как правило, инертное вещество, на которое наносятся частицы активного компонента. Носитель применяется для стабилизации активных частиц и увеличения их удельной поверхности. Площадь удельной поверхности носителя является важным фактором эффективности катализатора. Так, увеличение удельной поверхности носителя, как правило, приводит к увеличению эффективной поверхности нанесенного активного вещества. В связи с этим, в последние годы в качестве материала носителя широко исследуются графеноподобные 2D материалы, обладающие большой удельной поверхностью и высокой стабильностью. Одним из перспективных материалов является гексагональный нитрид бора (h-BN). Данный материал обладает высокой термической и химической стабильностью, высокой теплопроводностью и низкой проводимостью - он является полупроводником с широкой запрещенной зоной. Наноструктуры гексагонального нитрида бора характеризуются высокой удельной поверхностью. Таким образом, благодаря уникальному комплексу свойств, нитрид

бора на сегодняшний день является одним из наиболее универсальных керамических материалов для применения в различных областях технологий от производства композиционных материалов до гетерогенного и фотокатализа, электронных устройств и детекторов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установленные зависимости содержания серебра и размера наночастиц серебра в Ag/h-BN, а также их каталитической активности в реакции окисления CO от времени синтеза гетерогенных наноматериалов.
2. Установленные зависимости конверсии монооксида углерода и кинетические зависимости скорости реакции гидрирования диоксида углерода при использовании гетерогенных катализаторов Pt/h-BN и Au/h-BN.
3. Установленные зависимости конверсии монооксида углерода от температуры при использовании гетерогенных наноматериалов (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN.
4. Установленные зависимости количества образующихся газов H₂, CO₂, и CO от температуры при паровой конверсии метанола с использованием гетерогенных катализаторов (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN.

Актуальность настоящей работы подтверждается выполнением исследований в рамках следующих проектов:

1. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № В100-А39-2018/011 от 03.09.2018 «Двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXenes) и гетерогенные наноструктуры на основе BN для улучшения качества жизни».
2. Программа повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований, грант НИТУ «МИСиС» № К2А-2018-039 от 29.08.2019 «Каталитически активные системы на основе наноструктур гексагонального нитрида бора и переходных металлов».
3. Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»),

грант № 20-33-90070 от 24.08.2020 «Разработка биметаллических нанокатализаторов (Fe,Zn)/h-BN, промотированных Na и K, для реакций окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода»

Цель исследования состояла в разработке гетерогенных наноструктур на основе гексагонального нитрида бора и наночастиц переходных металлов (Ni, Cu, Ag, Pt, Au), эффективных в промышленно значимых каталитических реакциях окисления монооксида углерода, риформинга метанола и гидрирования диоксида углерода.

Для достижения поставленной цели, в работе решались **следующие задачи**:

1. Разработка методики модифицирования поверхности частиц гексагонального нитрида бора путем контролируемого окисления.

2. Разработка методик получения гетерогенных наноструктур на основе h-BN путем нанесения на их поверхность наночастиц переходных металлов Ni, Cu, Ag, Pt и Au.

3. Изучение структуры, морфологии и состава полученных гетерогенных наноматериалов методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

4. Исследование каталитической активности полученных гетерогенных наноструктур в реакциях окисления монооксида углерода, гидрирования диоксида углерода, а также парового риформинга метанола, изучение влияния предварительного окисления частиц гексагонального нитрида бора на каталитические свойства гетерогенных наночастиц.

5. Сравнительные исследования каталитической активности гетерогенных катализаторов на основе гексагонального нитрида бора с наночастицами Pt и Au, нанесенных на окисленную и не окисленную поверхность h-BN, в реакциях окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода.

Научная новизна:

1. Показано, что для достижения максимального каталитического эффекта гетерогенных наноматериалов Ag/h-BN в реакции окисления монооксида углерода необходим экстремально малый (1-3 нм) размер каталитически активных частиц серебра и их максимальная плотность на поверхности носителя h-BN, которые достигаются оптимизацией времени полиольного синтеза.

2. Показано, что для реакций окисления CO и гидрирования CO₂ использование гетерогенных катализаторов Pt/h-BN и Au/h-BN с предварительно окисленной поверхностью наночастиц h-BN способствует повышению каталитической активности, что объясняется увеличением количества адсорбционных центров CO и CO₂ на поверхности носителя.

3. Гетерогенные катализаторы (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN обладают высокой стабильностью (высоким выходом водорода при 315 °C в течении 15 часов) и селективностью в отношении CO₂ (отсутствие образования CO) при паровом риформинге метанола в интервале температур 25-350 °C за счет повышенной сорбции CO и его последующего окисления.

Практическая значимость работы

1. Разработан «Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/BN», зарегистрированный в виде ноу-хау в депозитарии НИТУ «МИСиС» №7-457-2022 ИОС от 5 апреля 2022 г.

2. Проведены испытания полученных гетерогенных наноматериалов в «Лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах №15» института органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, результаты которых подтвердили высокую каталитическую активность и селективность материалов и позволило их рекомендовать в качестве перспективных катализаторов в реакции гидрирования диоксида углерода.

Фактическая основа работы и методы исследований

Фактическую основу работы составили результаты разработки методов синтеза гетерогенных наноструктур на основе гексагонального нитрида бора, и исследования структурных характеристик и каталитических свойств полученных

материалов, проведенные автором в 2018-2022 гг.. В работе использованы результаты экспериментов по синтезу гетерогенных наноструктур четырех составов с различным содержанием металлической фазы, изучению структурно-морфологических особенностей материалов. Синтез и исследования физико-химических свойств проводились в научно-исследовательской лаборатории «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС».

Твердые продукты экспериментов исследовались методами сканирующей и просвечивающей микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, порошковой дифрактометрии, ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Химический состав растворов определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Каталитические свойства материалов исследовались с применением газовой масс-спектрометрии и хроматографии. В процессе работы автором проведено комплексное физико-химическое исследование образцов гетерогенных частиц. Для согласования физико-химических и каталитических свойств полученных материалов в рамках работы проводились теоретические моделирования методом теории функционала плотности (DFT).

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 8 - 12 апреля 2019; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16 - 20 сентября 2019; XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 12 - 23 апреля 2021; VIII International Youth Scientific Conference Physics, Екатеринбург, 17 - 21 мая 2021; IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20 - 25 сентября 2021.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в международных журналах, входящих в первый квартиль международных систем цитирования научных публикаций «Web of Science» и «Scopus» и 5 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

1. (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – New efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation / 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 // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 395. – P. 125109.

2. Polyol Synthesis of Ag/BN Nanohybrids and their Catalytic Stability in CO Oxidation Reaction / 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 // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – № 6. – P. 1691-1698.

3. Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions / 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 // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – Vol. 303. – P. 120891.

Достоверность полученных результатов

Обоснованность и достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением результатов работы с литературными данными. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах. Экспериментальные результаты согласуются с теоретическими моделями. Полученные материалы исследовались в независимой организации, где подтвердили свои свойства.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные защищаемые положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, имеет общий объем 116 страницы, содержит 10 таблиц, 32 рисунка и 4 приложения. Список литературы включает 159 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Д.В. Штанскому за постоянное внимание, советы и помощь в работе над диссертацией.

Большую помощь при проведении экспериментов оказал к.г.-м.н. А.М. Ковальский. Автор признателен к.т.н. Д.В. Лейбо и к.т.н. А.С. Конопацкому за помощь в проведении каталитических исследований и обработке их результатов. Автор благодарен к.ф.-м.н. А.Т. Матвееву за проведение термодинамических исследований и полезные замечания при обсуждении работы. Автор благодарен к.ф.-м.н. З.И. Попову и к.ф.-м.н. И.В. Чепкасову за помощь в проведении теоретического моделирования. Автор выражает благодарность академику, д.х.н. А.Б. Ярославцеву и к.х.н. А.Л. Кустову за проведение и интерпретацию результатов каталитических исследований.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Гетерогенный катализ. Гексагональный нитрида бора - новый носитель гетерогенных катализаторов

Разработка эффективных катализаторов является важной задачей материаловедения. Современные промышленные катализаторы можно разделить на два типа – катализаторы, применяемые в гомогенном катализе и гетерогенном катализе. При гомогенном катализе катализатор находится в одной фазе с реагентами, при гетерогенном их фазы различны и ключевую роль играет граница раздела фаз «реагент – катализатор». В то время как в гомогенном катализе эффективность катализатора определяется только физико-химической природой самого катализатора, в гетерогенном катализе значимую роль играет эффективная поверхность катализатора и адсорбционные/десорбционные процессы на его поверхности. Далее в работе катализаторы, применяемые в гетерогенном катализе, будут называться гетерогенными.

Современный гетерогенный катализатор - это сложная система, состоящая как минимум из двух компонентов: каталитически активного вещества и, как правило, инертного стабильного носителя данного вещества. Таким образом гетерогенный катализатор представляет из себя гетерогенный материал.

В последние годы, в качестве носителя гетерогенных катализаторов значительное внимание привлекают наноструктурированные материалы [2; 3]. Одним из основных преимуществ таких материалов является высокая удельная поверхность. Наличие большой поверхности, подходящей для каталитически активных наночастиц, значительно увеличивает удельную площадь поверхности каталитически активного материала, и, следовательно, улучшает эффективность катализатора. Сочетание таких носителей и каталитически активных частиц приводит к формированию гетерогенных материалов, перспективных в катализе [4–6].

Основными требованиями к носителям катализаторов являются: высокая химическая и термическая стабильность, механическая прочность, инертность и способность формировать структуры с высокой удельной поверхностью. Физико-химические свойства каталитических систем зависят не только от каталитически активного компонента, но и от носителя [7]. Несмотря на частую инертность материала носителя катализатора, он может влиять на ход химических реакций, ускоряя одни и замедляя, или даже останавливая другие. Носитель может изменять дисперсию каталитически активных наночастиц и их термическую стабильность путем образования химических связей с активным компонентом. Это предотвращает агломерирование наночастиц и изменяет химические свойства активного компонента за счет поляризации химических связей. Классическим носителем является оксидная керамика (глинозем или кремнезем и др.) с высокой площадью удельной поверхности, однако данные материалы обладают низкой теплопроводностью и высокой чувствительностью к влаге. Более того, граница раздела «катализатор/оксид» также может негативно влиять на активность каталитической системы [8]. Известной альтернативой носителям из оксидной керамики являются углеродные носители. Однако в каталитических процессах окисления на поверхности подобных систем может образовываться углеродный налет, который пассивирует катализатор и снижает его активность [8].

Одними из перспективных носителей на сегодняшний день являются микро и наноструктуры гексагонального нитрида бора [9; 10]. Гексагональный нитрид бора демонстрирует высокую устойчивость к окислению и широкую вариативность морфологий с высокой удельной поверхностью и высокой теплопроводностью [11–13]. На текущий момент уже активно разрабатываются методы синтеза катализаторов на основе нитрида бора [14–17].

Дефекты в структуре h-BN (вакансии по бору и азоту, а также атомы азота, замещенные атомами бора) способствуют диссоциации молекул водорода [18]. Хемосорбция молекул CO на дефектах нитрида бора может сопровождаться переносом заряда и приводить к сужению его запрещенной зоны [19]. Дефекты

поверхности h-BN приводят к поляризации электронной плотности в каталитически активных частицах металлов, тем самым улучшая их функциональные характеристики [20; 21]. Теоретические исследования показывают, что атомы металла взаимодействуют с поверхностными дефектами h-BN, что предотвращает их агрегацию [22]. Более того, атомы металла, внедренные в поверхность h-BN, эффективно активируют молекулы CO. Это позволяет предположить, что система металл/h-BN может быть потенциально эффективным катализатором для окисления монооксида углерода. Экспериментальные и теоретические исследования также показали, что морфология катализатора и носителя влияет на реакционную способность кислорода и взаимодействие металла с носителем. Это проявляется в активности катализатора. Например, было показано, что форма и размер активных наночастиц, а также наноструктурные особенности носителя могут существенно влиять на активацию кислорода, что объясняется различными типами дефектов и наличием в гетерогенной системе изолированных или кластеризованных вакансий [23]. Также было продемонстрировано, что адсорбция CO₂ изменяется в зависимости от кристаллографической ориентации наночастиц каталитически активных компонентов; это влияет на десорбцию конечных продуктов и конверсию CO [24]. Имеющиеся данные показывают, что использование h-BN в качестве носителя может повысить активность катализатора по сравнению с классическими оксидными и карбидными носителями. Благодаря своей слоистой структуре, наноллисты h-BN обеспечивают высокую адгезию металлических частиц, что приводит к повышению каталитической активности [25–27]. В результате перераспределения электронной плотности бездефектная поверхность h-BN приобретает каталитическую активность при взаимодействии с металлическими наночастицами [28]. Наличие вакансий на поверхности h-BN может дополнительно усиливать взаимодействие металла с носителем через механизмы донора/акцептора электронов [29]. Это также может значительно повысить активность катализатора.

Теоретические исследования показали высокую эффективность катализаторов на основе металлических наночастиц на наноструктурах h-BN в процессе окисления CO [20; 30]. BN обычно считался химически инертным материалом, пока не было обнаружено его необычное поведение в процессе катализа. Каталитическая активность чистых наноллистов h-BN была объяснена наличием кислородно-концевых "крестообразных" граней BN, которые выступают в качестве каталитических активных участков [9]. Из-за высокой устойчивости h-BN к окислению, в процессе окислительного дегидрирования трудно сформировать В-О активные центры на "крестообразных" краях. Для объяснения этого механизма была предложена С-Н активация для формирования активных центров В-О(Н) [31].

Большой вклад в понимание эффективности катализатора внесло изучение энергии адсорбции молекул на поверхности носителя и каталитически активной фазы. С помощью теории функционала плотности (DFT) была изучена диссоциация малых молекул на графене, h-BN, BN-допированном графене и С-допированном h-BN, и было зафиксировано значительное различие в энергиях диссоциативной адсорбции H_2 , метана, воды и метанола на поверхности этих материалов [32]. Допирование чистого h-BN атомами углерода увеличивает энергию адсорбции молекул, при этом реакционная способность по отношению к неполярным адсорбатам возрастает еще более значительно.

Нитрид бора – широкоизучаемый материал с уникальным сочетанием физико-химических свойств, нашедший свое применение в самых разнообразных областях науки и техники. Нитрид бора термически стабилен и инертен в подавляющем количестве агрессивных сред. Его температура плавления составляет $\approx 2700^\circ C$, он не взаимодействует с кислотами, исключением является плавиковая кислота.

Химическая связь в нитриде бора обусловлена sp^2 и sp^3 гибридными связями: атом азота связывается с атомом бора посредством передачи одного

электрона, в результате отрицательный заряд оказывается смещенным к атому бора, и химическую связь можно отнести к ионно-ковалентному типу [33].

Выделяют четыре типа сингонии данного материала: кубическую (с-BN), гексагональную (h-BN), плотную гексагональную (w-BN) и ромбоэдрическую (r-BN) (рисунок 1) [34]. Кубический нитрид бора обладает твердостью сравнимой с алмазом и применяется как абразив в задачах, где важна инертность материала в экстремальных условиях. В сочетании с w-BN может применяться как твердый, ударопрочный композит выдерживающий динамические нагрузки при высоких температурах.

Особый интерес представляет h-BN, который так же называют «белым графитом». Ключевой причиной пристального изучения данной сингонии стало открытие графена. h-BN может обладать такой же sp^2 связью, а структуры данного материала весьма разнообразны: от нанолистов и нанотрубок до полных сфер и монокристаллов. Монослои гексагонального нитрида бора (далее просто нитрида бора) рассматриваются как аналог графена со своими, уникальными свойствами.

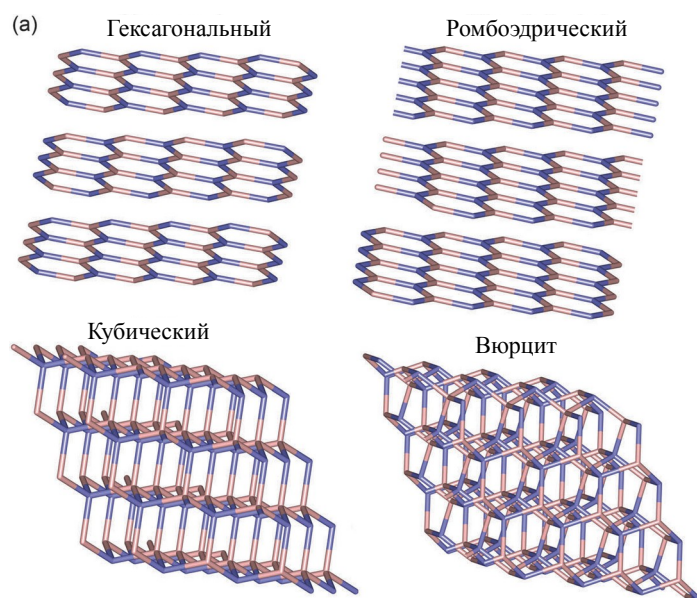


Рисунок 1 – Виды кристаллографической сингонии нитрида бора

На текущий момент пристально изучаются и широко применяются следующие виды структур h-BN: нанотрубки [11; 35], нановолокна [36], наноленты [11], полые и сплошные наносферы [37], ленты [38; 39] и различные гетерогенные сочетания данных структур.

Гетерогенные наночастицы на основе нитрида бора могут использоваться в медицине в качестве агента доставки лекарственных средств [40; 41], в качестве детекторов [42], катализаторов [27; 43; 44], мембран [45; 46], твердой смазки [47], упрочняющей добавки конструкционных [48] и полимерных материалов [49], очистителя воды [50] и в электронике [51].

Такое широкое применение нитрида бора продиктовано уникальной комбинацией свойств этого материала. В таблице приведены некоторые ключевые характеристики данного материала.

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства гексагонального нитрида бора

Молярная масса	24,82 г·моль ⁻¹
Плотность	2,1 г/см ³
Температура плавления	2,973 °C
Растворимость в воде	Не растворим
Показатель преломления	1,8
Ширина запрещенной зоны	3,7 эВ

1.2 Методы синтеза наночастиц нитрида бора

Методы синтеза наночастиц можно разделить по способу их формирования «снизу вверх» или конденсационные, и «сверху вниз» или диспергационные, а также по методу синтеза на химические, физические и механохимические (рисунок 2) [52]

Микронные порошки нитрида бора хорошо известны и давно используется в промышленности, поэтому технологии их получения хорошо изучены и воспроизводимы. Основным промышленным методом получения h-BN является карботермический синтез [53]. Суть метода заключается в карботермическом восстановлении оксида бора графитом и одновременном азотировании по реакции (уравнение 1).

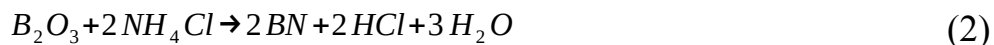


Рисунок 2 – Методы синтеза наночастиц

Выход полезного продукта в реакции 1 составляет примерно 26 %. В качестве азотирующего агента могут использоваться азотосодержащие прекурсоры, такие как хлорид аммония, роданид аммония, меламин, карбомид и др. [33]

Недостатком данного метода является его низкая экологичность – естественным продуктом производства нитрида бора является угарный газ, а температура синтеза, необходимая для получения продукта составляет более

1600 °С. При использовании азотосодержащих прекурсоров в продукты реакции добавляются примесные вещества, от которых следует избавиться. Например, при использовании в качестве прекурсора хлорида аммония, реакция будет протекать по пути указанному в уравнении 2 с образованием соляной кислоты.



Альтернативным полупромышленным методом является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данный метод является полупромышленным, так как производительность синтеза ограничена кинетикой распространения волны горения и объемом камеры горения, реагенты необходимо подготавливать для каждого конкретного случая синтеза, а специфика подготовки реакционной смеси (ее прессование и активация) накладывает ограничения на вариативность получаемых структур порошка.

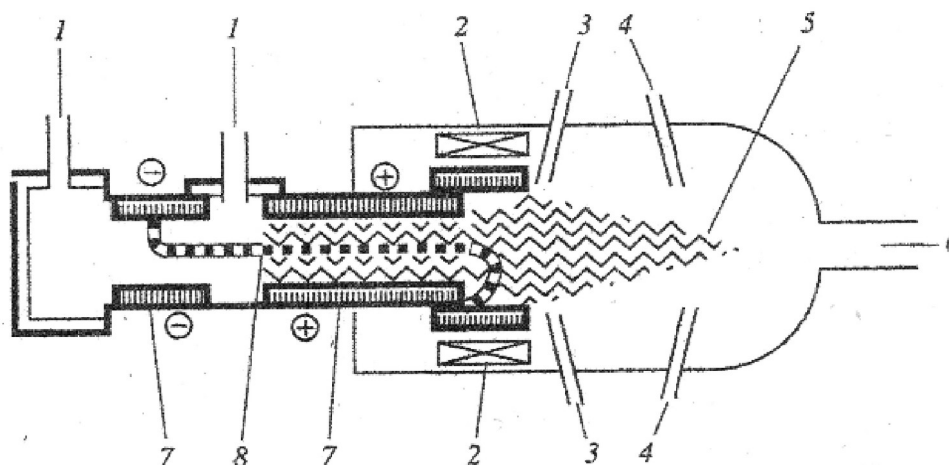
Перечисленные методы синтеза позволяют получать микронные порошки нитрида бора с дальнейшим диспергированием их до более мелкой фракции методом шарового или вибрационного размола. Данная категория методов классифицируется, как методы синтеза наноматериалов «сверху вниз» соответствующими ограничениями по возможности синтеза наночастиц контролируемой структуры.

Альтернативой данным методам, являются методы синтеза «снизу вверх». К данному классу методов синтеза относятся методики химического и физического осаждения, а также плазмохимический синтез.

1.2.1 Плазмотермический метод синтеза нитрида бора

Метод плазмохимического синтеза основан на реакции борного прекурсора (паров оксида бора, боратов, хлорида бора и тд.) с аммиачной или азотной

плазмой [54]. Принципиальная схема наиболее широко применяемого аппарата с электродуговым генератором плазмы приведена на рисунке 3 [52].



- 1) патрубки для ввода плазмообразующего газа;
 2) электромагниты; 3) патрубки для ввода реагентов;
 4) устройства ввода холодного газа; 5) поток плазмы;
 6) приемное устройство продуктов синтеза; 7) электроды;
 8) столб дуги

Рисунок 3 – Схема реактора с электродуговым плазмотроном

Данная технология позволяет получать порошки размером от 10 нм до микрона. Регулирование размерности получаемых частиц может происходить несколькими способами: контролем плотности и температуры плазмы, контролем количества подаваемых прекурсоров, контролем потоков газов.

Методики плазмохимического синтеза можно разделить по температуре плазмы на низкотемпературные и высокотемпературные, по типу используемого ионизируемого газа, а также по технологии поджога плазмы.

Под низкотемпературной плазмой понимают плазму, средняя энергия электронов которой меньше характерного потенциала ионизации атома (<10 эВ), что соответствует температуре 10^5 К, а высокотемпературной, соответственно, выше 10^6 К [55].

Для низкотемпературной плазмы характерна низкая степень ионизации и сильная неравновесность ($T_e \gg T_i \approx T_n$). При данном режиме ионизация реагентов не происходит, а процессы формирования наноструктур соответствуют CVD процессу, часто такой режим формирования наночастиц называют PECVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition) или плазмо-химическим методом осаждения из газовой фазы. При использовании низкотемпературной плазмы используются борные прекурсоры с низкой энергией связи – бораны [56–59], боразин [58; 60].

1.2.2 Метод высокотемпературного химического синтеза из газовой фазы

Метод высокотемпературного химического синтеза из газовой фазы (CVD) широко используется для синтеза наночастиц. Данный метод привлекателен тем, что позволяет синтезировать наночастицы с широкой вариативностью морфологий, а также наносить наноструктурированные покрытия на поверхности сложной геометрической формы. Кроме того, данный метод позволяет синтезировать гетерогенные наночастицы.

В работе [37] показан способ синтеза полых и сплошных сферических наночастиц с различными наноструктурами на поверхности. Были получены шесть типов сферических наночастиц размерностью 50 до 400 нм: сплошные гладкие (I), сплошные с развитой поверхностью (II), полые тонкостенные (III), полые тонкостенные с развитой поверхностью (IV), полые толстостенные (V) и полые толстостенные с развитой поверхностью (VI). Было выявлено, что основными факторами, влияющими на образование той или иной морфологии наночастиц, являются состав прекурсора, температурный режим а также скорости потоков реакционного и транспортного газов. Обобщенный результат исследования приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные параметры, способствующие формированию различных типов морфологии частиц

Вид наночастиц	Состав прекурсора, обеспечивающий образование пузырьков соединений оксида бора	Температура в зоне прекурсора ^a	Температура в аммиачной зоне ^b	Поток аргона ^c	Поток аммиака
I	Нет	Высокая	Низкая	Высокий	Низкий
II	Нет	Низкая	Низкая	Низкий	Высокий
III	Да	Высокая	Высокая	Высокий	Низкий
IV	Да	Высокая	Низкая	Низкий	Высокий
V	Да	Низкая	Низкая	Высокая	Низкая
VI	Да	Высокая	Низкая	Низкая	Высокая
^a в диапазоне от 1200 до 1430 °С, ^b в диапазоне 650 – 750 °С, ^c в диапазоне 180 – 500 см ³ × мин ⁻¹ , ^d в диапазоне 30 – 150 см ³ × мин ⁻¹					

Также данный метод позволяет синтезировать гетерогенные наноструктуры. Например в работе [61] показан метод одностадийного синтеза углеродных нанотрубок обрамленных наночастицами серебра. Для синтеза использовался метод выращивания углеродных нанотрубок из ацетилена с использованием никелевого катализатора. Дополнительно, в систему подачи прекурсора распылялся раствор нитрата серебра. В результате был получен материал, состоящий из нанотрубок диаметром ~ 20 нм, на поверхности которых распределены наночастицы серебра диаметром ~ 3 нм.

1.3 Наночастицы переходных металлов

1.3.1 Наночастицы системы (Ni,Cu)

Каталитические системы на основе никеля и меди являются наиболее часто используемыми материалами для процессов производства водорода [62]. Взаимодействие между металлами улучшает каталитические и физико-химические свойства этих систем по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Добавление меди к катализатору на основе никеля значительно улучшает восстановительный потенциал этих систем [63; 64]. Наночастицы Ni,Cu нанесенные на ZrO_2 последовательным и совместным методами пропитки были показали свою активность в окислительном риформинге метанола. [65]. Было выявлено, что биметаллические системы $Cu/Ni/ZrO_2$ и $Ni/Cu/ZrO_2$, синтезированные методом последовательной пропитки и различные по очередности нанесения солей металлов на носитель, демонстрируют более высокую реакционную способность по сравнению с монометаллическими системами и биметаллическими альтернативами, полученными методом одновременной пропитки.

Также проводились исследования монометаллических Cu/ZrO_2 , Ni/ZrO_2 и биметаллических $Ni-Cu/ZrO_2$ катализаторов в реакции окислительного парового риформинга метанола. Было показано, что присутствие меди в $Ni-Cu/ZrO_2$ облегчает восстановление оксида никеля. Система $Ni-Cu/ZrO_2$ продемонстрировала самую высокую каталитическую активность при более низких температурах реакции по сравнению с исследованными монометаллическими катализаторами [66].

Проводились сравнительные исследования Cu , $Cu-Ni$, Ru и Pt катализаторов на TiO_2 , в реакции парового риформинга метанола [67]. Измерения методом БЭТ показали, что удельная площадь поверхности катализаторов увеличилась в

результате совместной пропитки Ni и Cu, что привело к улучшению конверсии метанола. Биметаллический Cu-Ni/TiO₂ показал более высокую активность конверсии метанола и более низкую селективность по CO по сравнению с катализаторами Cu/TiO₂. Помимо этого такие катализаторы экономически выгодны в качестве альтернативы благородным каталитическим системам [68; 69].

1.3.2 Наночастицы серебра

Серебро является одним из наиболее изучаемых и широко используемых каталитических материалов. Для синтеза наночастиц, и гетерогенных систем на основе наночастиц серебра часто используют методы осаждения и соосаждения в растворах, полиольный метод, методы химического и физического осаждения из газовой фазы. Химическое осаждение из газовой фазы обеспечивает достаточный контроль над содержанием и однородностью каталитически активных наночастиц на поверхности h-BN. Однако хорошие каталитические свойства металлических наночастиц, полученных этим методом, могут уступать частицам, полученным методом осаждения, так как в CVD процессе носитель формируется одновременно с каталитически активными наночастицами и может закрывать их поверхность [70]. Различные химические методы, такие как метод мокрой пропитки или полиольный процесс, позволяют точно контролировать форму и размер металлических наночастиц [71–74]. Механизмы и закономерностей формирования наночастиц серебра с помощью полиольного процесса также активно изучаются [75; 76]. Соотношение концентраций полиола и нитрата меди играет значительную роль в процессе восстановления и формирования наночастиц, введение дополнительных компонентов, таких как едкий натр и боргидрит натрия, открывает дополнительные возможности влияния на формирование наночастиц [77]. Едкий натр существенно влияет на пути реакции и состав продуктов, т.е. приводит к образованию оксида и гидроксида серебра и ускоряет образование наночастиц [78]. NaBH₄ также широко используется для

контроля кинетики реакции, однако опасное влияние этого компонента на окружающую среду заставляет разрабатывать "зеленые" схемы синтеза [79].

Формирование коллоидных металлических наночастиц и гетерогенных катализаторов основано на аналогичных методах, однако при введении носителя могут возникнуть определенные сложности с контролем размерности частиц, осажденных на поверхности [80]. Взаимодействие каталитически активных наночастиц и их носителей играет важную роль в свойствах материала. В реакции окисления СО активные центры находятся на периметре контакта между наночастицами золота и носителем TiO_2 , а не на поверхности золотых наночастиц [81, с. 2]. Стабильность активных центров во время каталитических испытаний может быть обеспечена более тесным контактом между компонентами катализатора, как это было продемонстрировано для системы $\text{PdO-Co}_3\text{O}_4$ [82].

Получение нового материала для конкретного катализа требует комплексной характеристики его структуры, а также проведения различных каталитических тестов. Каталитическая активность материала часто играет ведущую роль в выяснении функциональных свойств катализатора [83–85]. Результаты тестов на каталитическую стабильность показывают перспективы конкретного материала в различных приложениях, а также предоставляют ценные фундаментальные данные, необходимые для лучшего понимания каталитических процессов [86; 87].

1.3.3 Наночастицы золота и платины

Благородные металлы используются во многих промышленных каталитических процессах, они способны диссоциировать молекулярный кислород даже при низких температурах и прочно связываться с атомарным кислородом и СО. Это важные характеристики эффективных катализаторов [88–90]. Катализаторы на основе благородных металлов показали высокую эффективность в реакции окисления СО при производстве высокочистого водорода для топливных элементов путем селективного окисления в процессе

парового риформинга, частичного каталитического окисления и автотермического риформинга жидкого топлива и углеводородов [91; 92]. Получение наночастиц благородных металлов представляет большой интерес для гетерогенного катализа [93–95].

1.4 Выводы из литературного обзора

1. Перспективным способом повышения эффективности гетерогенных катализаторов является увеличение эффективной поверхности каталитически активного компонента при общем сохранении, или даже снижении его валового содержания в материале. Такой эффект достигается путем создания гетерогенных наноструктур металл/керамика, в которых керамические частицы носителя имеют развитую поверхность, позволяющую наносить множество наноструктур каталитически активного компонента, тем самым повышая удельную поверхность катализатора и, соответственно, количество активных центров, параллельно снижая валовое содержание активного компонента.

2. Существующие методы синтеза гетерогенных наночастиц позволяют получать материалы в широком диапазоне как размеров, так и морфологии поверхности. Благодаря уникальной комбинации физико-химических свойств, прежде всего высокой термической и химической стабильности и способности формировать наноструктуры с развитой поверхностью гексагональный нитрид бора является перспективным носителем гетерогенных катализаторов.

3. Серебро, платина и золото представляют из себя универсальные катализаторы. Они проявляют активность в широком спектре химических реакций, включая реакции окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода. Катализаторы на основе никеля и меди демонстрируют высокие каталитические свойства в реакции парового риформинга метанола.

4. Оптимизация способов повышения активности известных катализаторов и разработка новых эффективных материалов является важной технологической

задачей. Для разработки эффективных гетерогенных катализаторов на основе Ni, Cu, Ag, Pt, Au с носителем из гексагонального нитрида бора необходимо исследовать механизмы формирования таких наноструктур, исследовать структурные особенности наночастиц разных составов, определить факторы, влияющие на каталитическую активность материалов в промышленных реакциях.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ

2.1 Исходные реагенты

Синтез нитрида бора: в работе использовался нитрид бора двух видов: коммерческий h-BN, полученный плазмохимическим методом (ООО «Плазмотерм») и h-BN, полученный методом CVD. Для CVD синтеза использовался промышленный порошок аморфного бора, марка Б-99В ТУ 1-92-154-90 ОАО «АВИАБОР»; оксид железа (II), ТУ 6-09-1404-76 ЗАО «ВЕКТОН», Ч; магний окись, ГОСТ 4526-75, ЗАО «ВЕКТОН», ЧДА; аммиак, ГОСТ 6221-90, ООО «РУСГАЗ», марка А; аргон, ГОСТ 10157-2016, ВСЧ.

Синтез наночастиц переходных металлов: хлороплатиновая кислота, Yugu (Shanghai) Chemical Co., Ltd, Китай, 99,95 %; хлорное золото для проверки 585 пробы, ЗАО НПЦ «Спецувелирпром», ТУ 2612-025-00205067-2003; серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-73, ООО Лабтех, ХЧ; ПЭГ-400, ООО «ПраймКемикалсГрупп», ТУ 2226-061-05766801-2006; вода дистиллированная; нитрат никеля гексагидрат, Acros Organics, Бельгия; нитрит меди тригидрат, Acros Organics, Бельгия;

Каталитические реакции: водород газообразный, АО «Линде Газ Рус», ТУ 20.11.11-012-05015259-2018, ОСЧ; гелий газообразный, АО «Линде Газ Рус», ТУ 20.11.11-017-05015259-2017, ОСЧ; двуокись углерода, АО «Линде Газ Рус», ТУ 20.11.12-013-05015259-2018, ОСЧ; монооксид углерода, ООО «Фёссен Эм Ай И», 4.7; метанол, ГОСТ 2222-95, марка А.

Используемые в работе реактивы являются коммерчески доступными.

2.2 Методика эксперимента

2.2.1 Получение наночастиц нитрида бора

Синтез проводился по методике описанной в работе [37]. В качестве исходного вещества для синтеза нитрида бора использовался аморфный бор, оксид железа и оксид магния, аммиак и аргон.

Синтез наночастиц происходил в вертикальном CVD установке с индуктором, работающем на частоте 41,4 кГц. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 4. CVD установка состоит из следующих узлов: вертикальной кварцевой камеры, цилиндрического графитового нагревателя, цилиндрического реактора из нитрида бора, системы подвода газов и вакуумной системы. В зону реактора газы подаются с двух направлений: сверху подается аммиак, снизу подается аргон. Нагреватель не соприкасается с камерой и изолирован с помощью футеровки из углеродного волокна. Разница температур фиксируется с помощью W-Re термопары (тип А) расположенной между нагревателем и футеровкой в нижней части установки. Реактор состоит из трех цилиндрических частей с двумя соосными диаметрами: 75 мм и 55 мм. Суммарная высота реактора составляет 340 мм. Высота реактора превышает высоту горячей зоны установки на 30 %, что позволяет получить градиент температур, изображённый на рисунке 4. Изначально, температурный профиль реакции измеряется с помощью термопары. При достижении температуры в 1000 °С подключается пирометр.

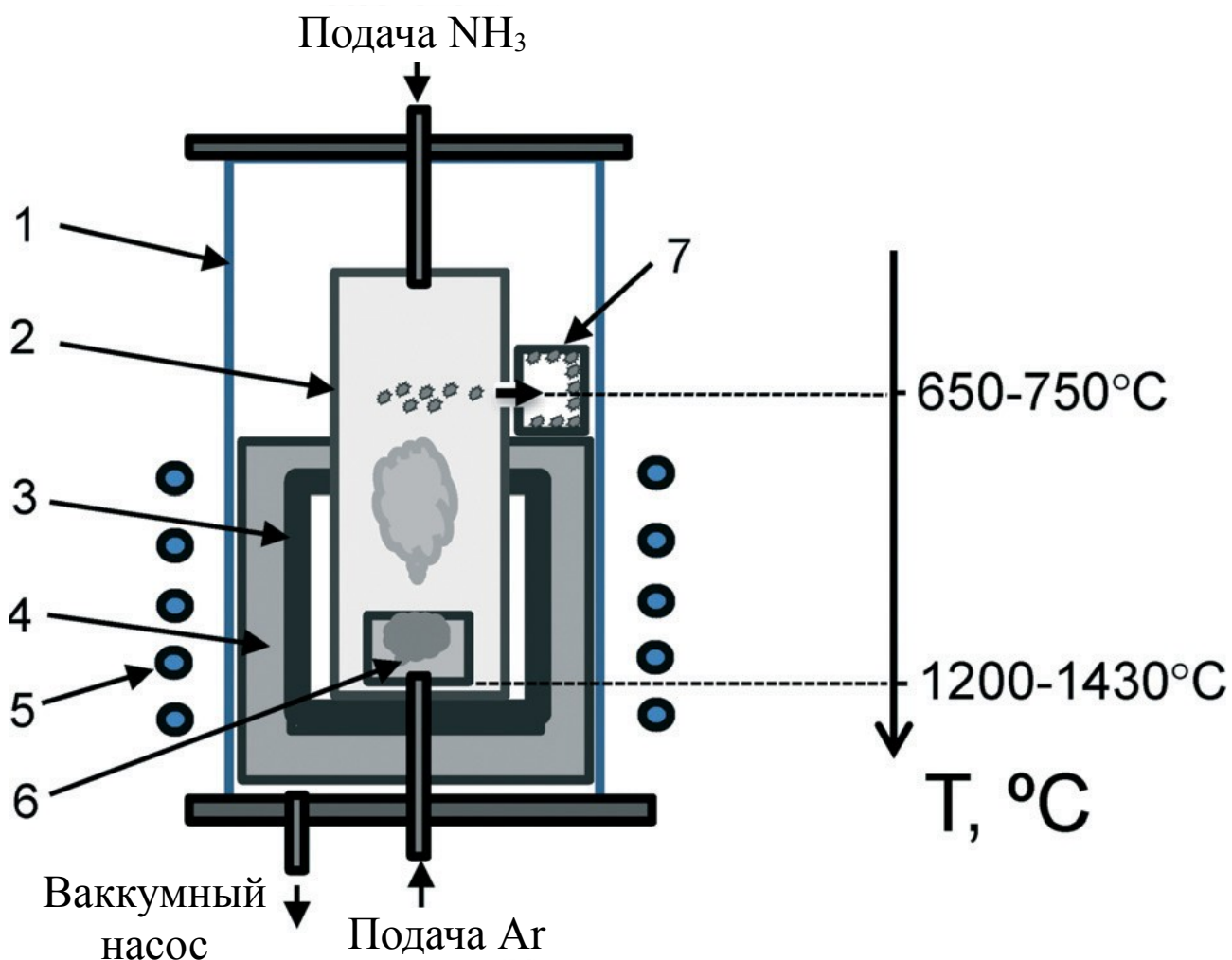


Рисунок 4 – Схема установки для CVD синтеза наноструктур гексагонального нитрида бора

В верхней части реактора (2) расположено отверстие, диаметром 3 мм, напротив которого располагается уловитель частиц (7). Тигель с порошковым прекурсором располагается в нижней части реактора над отверстием для подачи аргона. Нижняя часть реактора заполняется аргоном. Верхняя часть заполняется аммиаком. Перед началом синтеза проводится процедура вакуумирования с равномерным нагревом. Данная процедура необходима для того чтобы убрать пары воды, конденсированные из атмосферы, из зоны реакции. Реактор нагревается до температуры 360 °C при давлении равном 0,2 атм. «Сушка» проводится в течение двух часов. Затем система наполняется аргоном до 1 атм и

нагреваются в течение 16 минут до температуры 1100 °С. При достижении заданной температуры в систему подается аммиак. Скорость потока газов составляет 150 см³/мин при соотношении Ar/NH₃ равным 4. Время проведения синтеза составляло 7 часов. После синтеза материал собирался и отмывался в дистиллированной воде.

2.2.2 Поверхностное окисление наночастиц нитрида бора

С целью поверхностного модифицирования наночастиц нитрида бора кислородом, разработана методика контролируемого окисления нанопорошка. Для этого предварительно отожженный под вакуумом при 1500 °С в течение 1 часа, нанопорошок нитрида бора выдерживался в течение 2 мин при температуре 1100 °С на воздухе.

2.2.3 Получение наночастиц системы никеля меди на поверхности нитрида бора

Наночастицы Ni_{0,2}Cu_{0,8} на нитриде бора были получены методом пропитки. Нитрид бора, полученный CVD методом, суспензировался в водном растворе нитрата меди и нитрата никеля. Соотношение солей было взято в пересчете на соответствующие металлы. Общая загрузка по металлам составляла 20 мас. % по отношению к весу нитрида бора. Перевод частиц в суспензию осуществлялся с помощью высокоэнергетической ультразвуковой обработки в течение 2 часов. Затем проходил процесс испарения воды при постоянном перемешивании. Полученный осадок отжигали в вакууме в течение часа и в потоке водорода и аргона (20/80 см³/мин соответственно) в течение трех часов при температуре 350 °С. Полученный порошок Ni_{0,2}Cu_{0,8}/h-BN собирался и отжигался в вакууме при температуре 1500 °С в течение одного часа.

2.2.4 Получение наночастиц серебра на поверхности нитрида бора

В качестве носителя использовались наночастицы нитрида бора, полученные плазмохимическим методом. Наночастицы серебра осаждались на поверхность нитрида бора полиольным методом. Наночастицы нитрида бора суспензировались в ПЭГ-400 путем ультразвуковой обработки в течение 120 минут. Объем ПЭГ-400 брался из расчета 0,5 мл на 1 мг h-BN. Затем подготавливался 0,4 М водный раствор нитрата серебра. После окончания гомогенизации наночастиц h-BN в суспензию добавлялся раствор нитрата серебра из расчета 1 мл раствора на 1 мл суспензии при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Время синтеза варьировалась и составляло 2, 7, 20 и 60 минут. После синтеза суспензия сепарировалась с помощью центрифуги в режиме 9000 об.мин и отмывалась дистиллированной водой три последовательных цикла.

2.2.5 Получение наночастиц платины на поверхности нитрида бора

В качестве носителя использовались поверхностно окисленные и не окисленные наночастицы нитрида бора, полученные плазмохимическим методом. Исходные наночастицы нитрида бора суспензировались путем ультразвуковой обработки в дистиллированной воде течение 120 минут. Объем дистиллированной воды брался из соотношения 1 мл на 1 мг h-BN. Далее в суспензию добавлялась платинохлористоводородная кислота из расчета 4 мас % Pt к h-BN и процесс гомогенизации суспензии продолжался еще 2 часа. Затем суспензия выпаривалась, полученный порошок подвергался восстановительному отжигу в протоке смеси аргона ($80 \text{ см}^3/\text{мин}$) и водорода ($20 \text{ см}^3/\text{мин}$) в течение 3 часов до полного восстановления Pt на поверхности нитрида бора.

2.2.6 Получение наночастиц золота на поверхности нитрида бора

В качестве носителя использовались поверхностно окисленные и не окисленные наночастицы h-BN, полученные плазмохимическим методом. Наночастицы золота осаждались на поверхность нитрида бора полиольным методом. Наночастицы нитрида бора суспензировались в ПЭГ-400 с помощью ультразвуковой обработки. Количество ПЭГ-400 бралось из расчета 1 мл на 1 мг h-BN. Далее в суспензию добавлялась золотохлористоводородная кислота в расчете 4 и 8 мас.% Au по отношению к нитриду бора. Полученная суспензия обрабатывалась в течение 12 часов в ультразвуковой ванне. В процессе синтеза цвет суспензии менялся со светло-желтого на фиолетовый. После осаждения суспензия сепарировалась с помощью центрифуги в режиме 9000 об./мин и твердая фракция отмывалась дистиллированной водой 10 последовательных циклов.

2.3 Модельные каталитические реакции

2.3.1 Окисление монооксида углерода

Каталитические свойства полученных материалов исследовались с помощью хемосорбционного анализатора ChemBET Pulsar (Quantachrome). Порошок катализатора массой 50 мг наносился на кварцевые гранулы фракции 400 – 500 мкм и помещался в U-образную кварцевую трубку, диаметром 4 мм. Активация материала проводилась *in-situ* в потоке смеси водорода и гелия (36 см³/мин) в течение 1 часа при температуре 350 °C. Измерения каталитической активности проводились в смеси газов CO (5,6 мол.%), O₂ (11,1 мол.%) и He (83,3 мол.%) со скоростью потока 36 см³/мин ($GHSV = 43200 \text{ мл} \times \text{гкат}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$). Продукты реакции анализировались методом масс-спектрометрии на приборе Thermostar GSD 320 (Pfeiffer Vacuum).

2.3.2 Гидрирование диоксида углерода

Исследование каталитически активного материала в реакции гидрирования диоксида углерода проводилось с использованием проточного трубчатого реактора из нержавеющей стали диаметром 4 мм. Катализаторы смешивались с кварцевыми гранулами фракции 1-3 мм. Измерение температуры внутри реактора проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары. Исследования проводились в диапазоне температур от 285 до 365 °C с шагом 20 °C. Исследуемые образцы активировались in-situ в потоке водорода (50 см³/мин) при температуре 500 °C в течение 60 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры. Исследования проводились в потоке смеси газов: CO₂ (7 см³/мин); H₂ (14 см³/мин) ($GHSV = 30000 \text{ мл} \times \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$) при давлении 30 атм. Исследование продуктов реакции проводилось с помощью газового хроматографа CRYSTAL 5000. При исследовании продуктов реакции использовался гелий в качестве транспортного газа и цеолит NaX фракции 80/100 меш и сферический полимер HayeSep R фракции 80/100 меш в качестве наполнителей колонок хроматографа для детектирования CO, CO₂ и углеводородов.

2.3.3 Паровой риформинг метанола

Исследование парового риформинга метанола проводилось при атмосферном давлении с использованием проточного трубчатого реактора из нержавеющей стали. Схема устройства реактора, а также проведения эксперимента показана на рисунке 5.

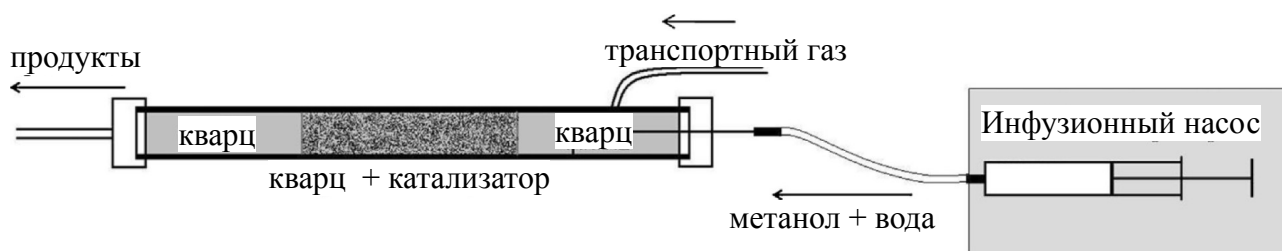


Рисунок 5 – Схема экспериментальной ячейки для исследования парового риформинга метанола

Катализатор ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$)/h-BN массой 300 мг, смешанный с гранулами кварцевого стекла фракции 1–3 мм исследовался в температурном диапазоне 200 – 400 °С. В процессе исследования в ячейку подавался транспортный газ аргон со скоростью потока 20 см³/мин. Температура реактора контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Активация катализатора проводилась в каталитической ячейке в протоке смеси водорода и аргона, взятых в соотношении 1:20, в течение трех часов перед каждым исследованием. Во время исследования каталитических свойств проток аргона также составлял 20 см³/мин. Непосредственно во время исследования в систему при помощи инфузионного насоса со скоростью 1,5 см³/ч вводилась смесь метанола и воды, взятых в эквимолярном соотношении. Исследование продуктов реакции проводилось с помощью газового хроматографа LHM 8MD. При исследовании продуктов реакции в качестве транспортного газа использовался гелий и в качестве наполнителя колонки — полимерный сорбент Porapak T для детектирования воды, метанола и других оксигенатов. Концентрации водорода и метана измерялись с помощью хроматографа Chrome-4, оснащенного детектором теплопроводимости, колонкой с цеолитом CaA Zeosorb, с использованием Ar в качестве газа-носителя.

2.4 Физико-химические методы исследования

Сканирующая электронная микроскопия

Структурные исследования проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F (JEOL, Япония). Порошковый материал наносился на проводящую (графитовую) клейкую ленту и фиксировался на медном держателе. Далее помещался в микроскоп.

Просвечивающая электронная микроскопия

Размер и морфология наночастиц определялись при помощи обработки изображений полученных методом ПЭМ на микроскопе JEM-2100, JEOL, Япония. Порошковый материал суспензировался в изопропиловом спирте и наносился на медный держатель. Далее помещался в микроскоп.

Рентгеноспектральный микроанализ

Для проведения элементного анализа твердых продуктов экспериментов использовались энергодисперсионные детекторы X-Max (Oxford Instruments, Великобритания), которыми оснащены сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов оценивался методом порошковой дифрактометрии на приборе ДРОН-3 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия). В работе использовались аноды из Cu, Co, Cr. Для исследования использовалась порошковая навеска массой 50 мг.

Химический анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Химический анализ образцов осуществлялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на установке Xseries 2 unit (Thermo Fisher Scientific, США).

Образец катализатора массой 15 мг растворялся в смеси азотной, хлорной и плавиковой кислот в соотношении 1, 3 и 1 мл соответственно. Растворение

проводилось в микроволновом автоклаве при температуре 220 °С в течение 20 мин. Объем раствора доводился деионизированной водой до 50 мл, а затем разбавлялся в 50 раз.

ИК-спектроскопия

Молекулярное строение и исследование химических связей в материале образцов определялись методом ИК-Фурье спектроскопии с применением прибора Vertex 70v (Brucker, США). Порошковый материал массой 1 мг наносился помещался в прибор. Исследования проводились в режимах поглощения и пропускания.

Газовая масс-спектрометрия

Состав и процентное соотношение продуктов каталитического окисления монооксида углерода анализировались с помощью обработки спектрограмм полученных методом газовой квадрупольной масс-спектрометрии на приборе Thermostar GSD 320, Pfeiffer Vacuum, Германия. Спектр газообразных продуктов реакции измерялся в диапазоне от 0 до 50 а.е.м.

Газовая хроматография

Состав и процентное соотношение продуктов гидрирования диоксида углерода исследовалась с помощью газового хроматографа CRYSTAL 5000, ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия. При исследовании продуктов реакции использовался гелий в качестве транспортного газа и NaX 80/100 и HayeSep R 80/100 в качестве наполнителя сорбционных колонок.

Состав и процентное соотношение продуктов парового риформинга метанола исследовалась с помощью газового хроматографа ЛХМ-МД, ОАО «Хроматограф», Россия с наполнителем сорбционных колонок Porapak T для детектирования паров воды, метанола и иных углеводородов. Концентрации водорода и метана измерялись с помощью хроматографа Chrome-4, оснащенного детектором теплопроводимости, колонкой с цеолитом CaA Zeosorb, с использованием Ar в качестве газа-носителя.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN

3.1.1 Исследование методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии

По данным СЭМ, полученные гетерогенные наночастицы состоят из агломератов наночастиц нитрида бора с равномерно распределенными по их поверхности металлическими наночастицами (рисунок 6а). На изображениях СЭМ можно различить только самые крупные металлические наночастицы, размером 10 – 25 нм. Анализ области катализатора методом ЭДС показывает, что содержание металлической фазы находится в диапазоне от 1 до 1,5 ат. % при соотношении Cu/Ni, равном 4 – 5 к 1. Данные ПЭМ дают подробную информацию о морфологии и структуре гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$.

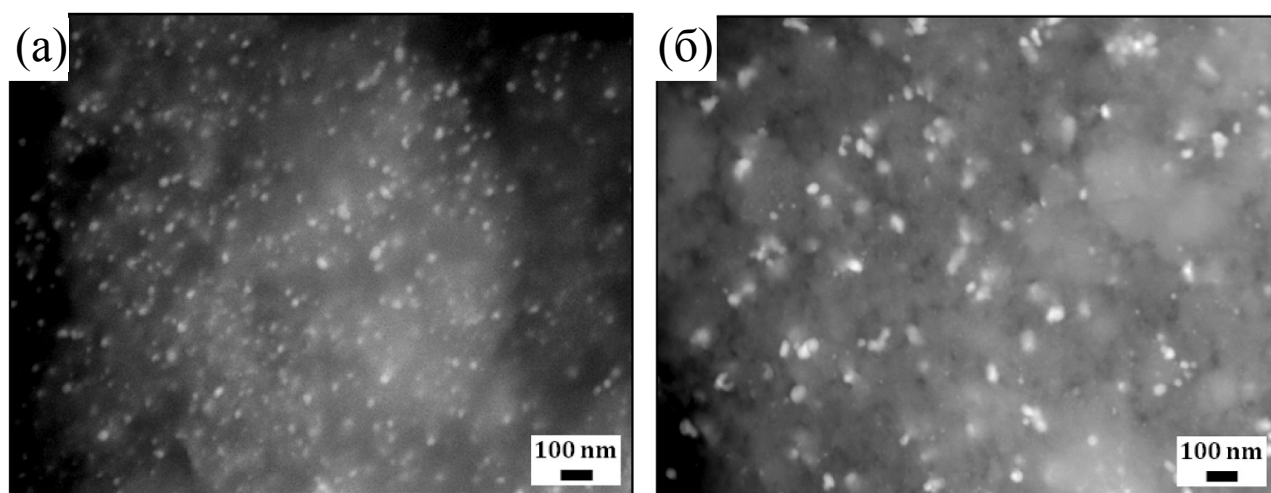


Рисунок 6 – СЭМ изображения гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ перед (а) и после (б) каталитических испытаний

ПЭМ исследование синтезированных наночастиц $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ хорошо демонстрируют как морфологию керамического носителя (h-BN), так и

распределение и размер частиц металлической фазы. На ПЭМ изображении гетерогенных наночастиц до реакции парового риформинга метанола хорошо видны изогнутые листы h-BN размером от 10 до 20 нм (рисунок 7а). Наночастицы металлической фазы показаны на рисунке 7а,г темными изометричными точками. Размер металлических наночастиц до парового риформинга метанола составляет 3-8 нм. На изображении ПЭМВР (рисунок 7б) видны металлические наночастицы, расположенные на поверхности нанолита BN. Определенные межплоскостные расстояния хорошо согласуются с таковыми для фаз $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ и h-BN. Распределение наночастиц $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ по размерам показано на рисунке 7с. Большинство металлических наночастиц имеют размер около 4,5 нм, а более 90% из них - менее 6,5 нм. Статистическая обработка изображений ПЭМ показала, что в среднем на площади 104 нм^2 обнаруживается 60-80 мелких наночастиц ($< 8,2 \text{ нм}$), хотя могут существовать и одиночные размером до 25 нм (рисунок 6а). Содержания Cu и Ni в наночастицах $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ были определены методами ЭДС, ИСП-МС и РФЭС. Согласно данным ЭДС, соотношение Ni/Cu в гетерогенных наночастицах $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ было близко к 1:4. Около 1,2 и 5,5 вес. % Ni и Cu соответственно, были определены методом ИСП-МС, что указывает на соотношение $\text{Ni}/\text{Cu} = 1:4,6$. По данным РФЭС содержание меди на поверхности наночастиц $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ составляет 0,51 ат. %

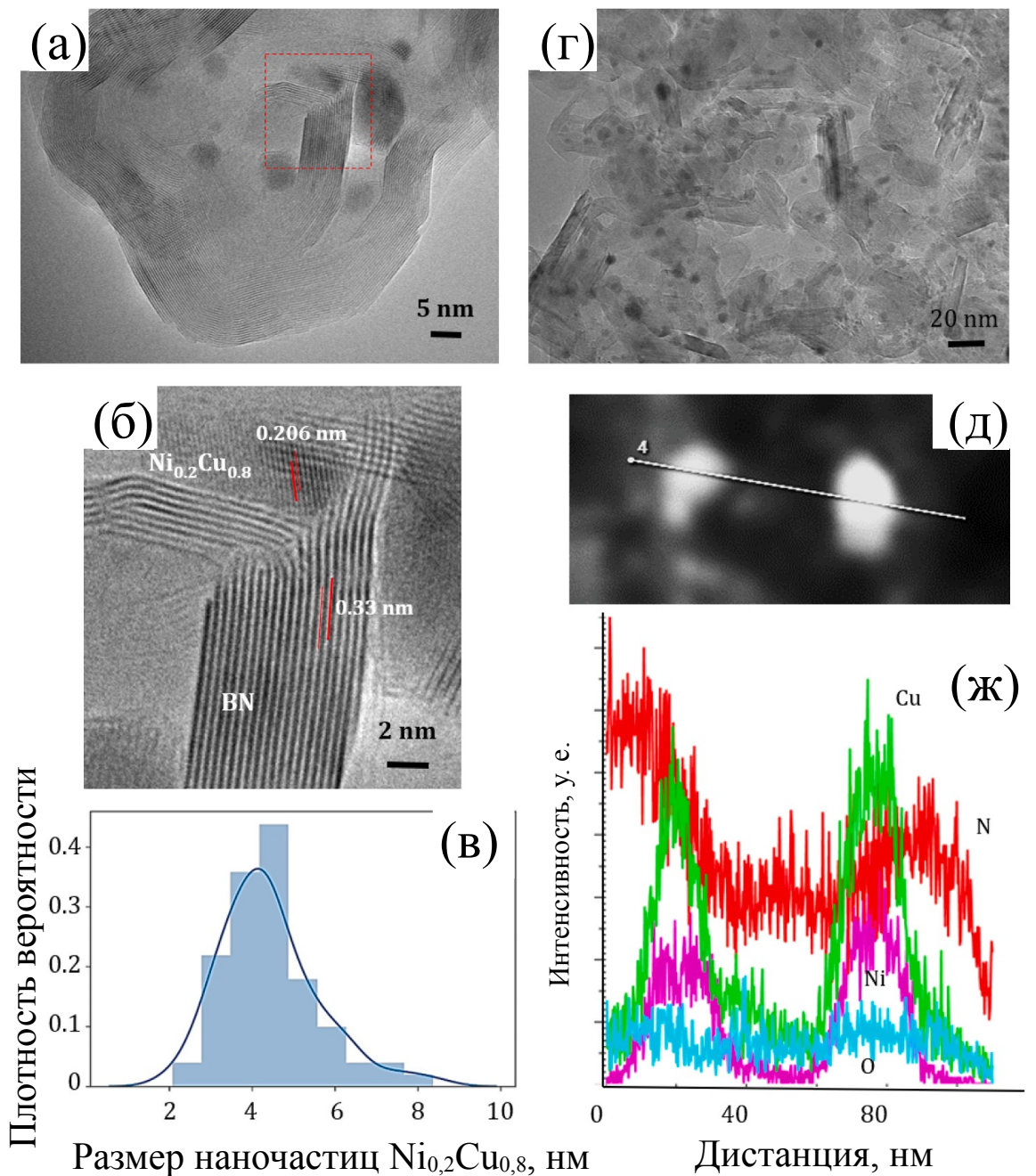


Рисунок 7 – ПЭМ изображения гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})/\text{h-BN}$ перед (а, б) и после (г) каталитических испытаний. Распределение наночастиц $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}$ по размерам (в). СЭМ изображение (д) и соответствующий ЭДС профиль (ж) полученные с металлических наночастиц после каталитических испытаний.

3.1.2 Исследование методом рентгенофазового анализа, ИК- и РФЭ спектроскопии

ИК-спектры синтезированного материала (до и после очистки) показаны на 10а. ИК-спектр, записанный с частиц после синтеза, указывает на две характерные основные особенности — широкие пики при 794 и 1375 см^{-1} , соответствующие внеплоскостным колебаниям B-NB и внутривплоскостным колебаниям B-N, соответственно [131]. Аналогичный спектр, записанный с тех же частиц после последующей очистки, также демонстрирует два острых пика при 808 и 1377 см^{-1} . Эти пики указывают на наличие sp^2 -связанного BN. Первый спектр (синтезированного BN) имеет некоторые дополнительные особенности, такие как широкие зоны с высоким поглощением в диапазонах $400\text{--}720$, $850\text{--}1200$ и $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Эти особенности могут быть обусловлены некоторым количеством кислорода и/или O-H примесей [131; 133], которые, по-видимому, связаны с синтезом материала методом CVD с использованием оксида бора. Спектр, записанный от частиц после очистки, свободен от дополнительных пиков, ответственных за примеси кислорода и O-H, тем самым подтверждая эффективность процесса очистки.

Исходя из соотношения Ni/Cu, приведенного выше, концентрация Ni на поверхности образца должна быть не более $\sim 0,1$ ат.%. Это значение ниже предела обнаружения РФЭС для этого конкретного элемента. Разложением РФЭС результатов по B1s и N1s показала, что рост металлических наночастиц на наноструктурах BN не повлиял на структуру BN, т.е. концентрации B и N в среде остаются в том же диапазоне (в пределах погрешности), как показано на рисунке 8б,д и в таблицах 5 и 6. Разложение кривой Cu $2p_{3/2}$ показало, что металлические наночастицы состоят из меди (Cu^0), оксида меди (CuO) и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

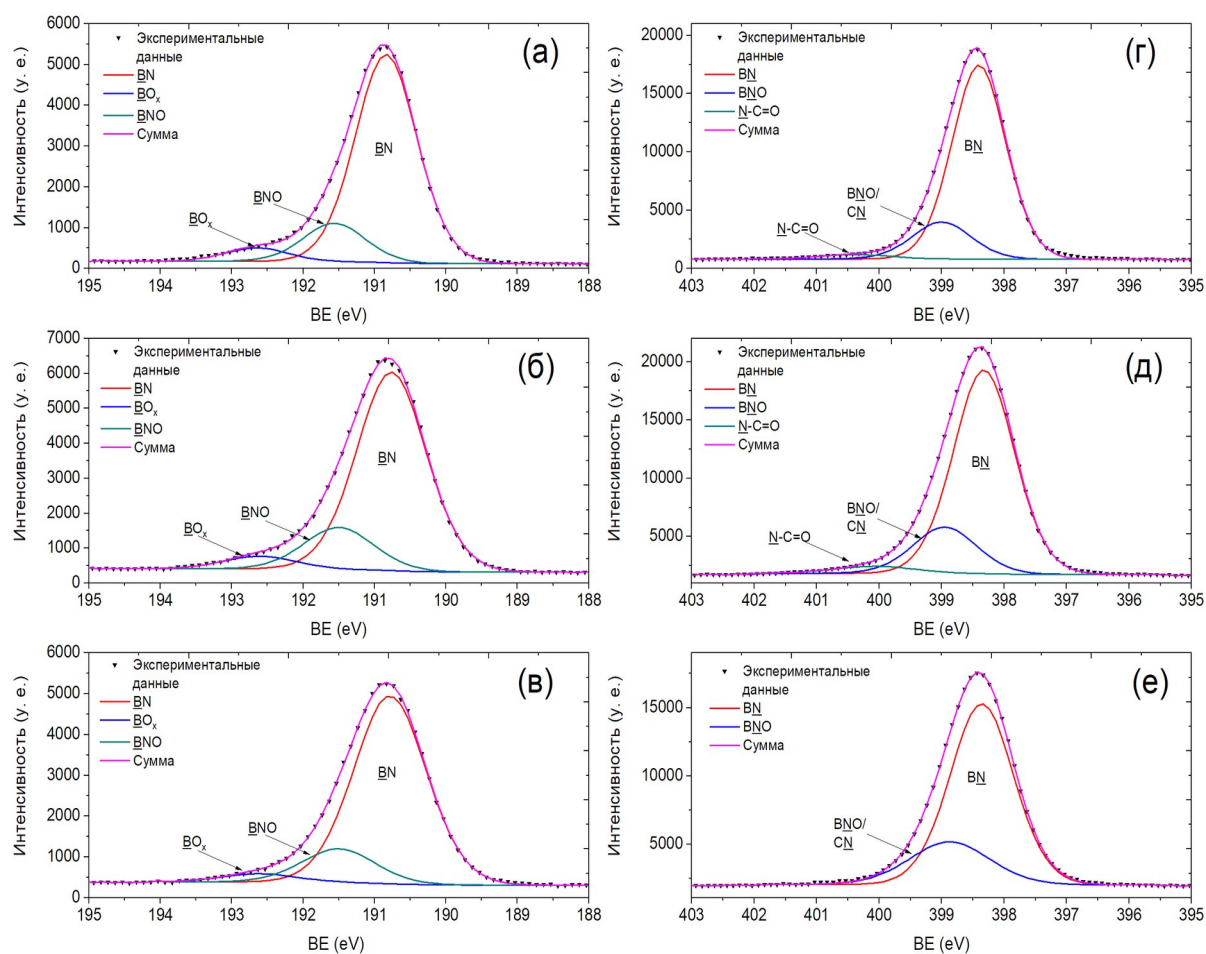


Рисунок 8 – РФЭС B1s (а-в) и N1s (г-е) и их разложение. BN-исходный (а,г), гетерогенные наночастицы состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ перед (б,д) и после (в,е) каталитических испытаний

Разложение кривой Cu 2p_{3/2} показано на рисунке 9а, а доли окружения Cu представлены в таблице 3. Положение пика Cu⁰ при 932,9 эВ характерно для частиц Ni_xCu_{1-x} [134; 136] и согласуется с полученными результатами. Значение BE для объемной меди составляет $932,6 \pm 0,2$ эВ [137], но в случае наночастиц положение пика может быть смещено из-за эффекта размера [138]. Вклад CuCO₃ (~935 эВ [137]) не может быть полностью исключен.

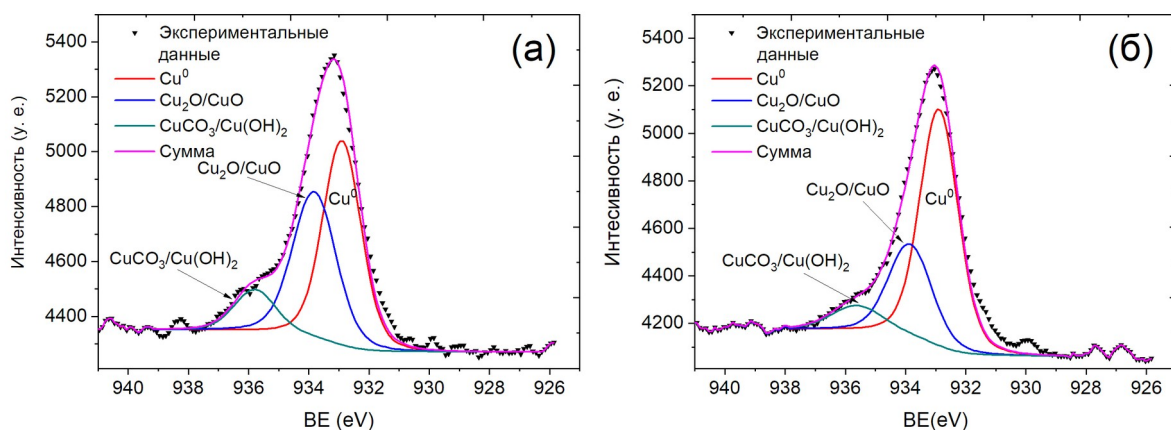


Рисунок 9 – РФЭ спектр Cu 2p_{3/2} и его разложение для гетерогенных наночастиц состава (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN до (а) и после (б) катализа

На рисунке 10б показана рентгенограмма (1) катализатора (Ni_{0,2}Cu_{0,8}), осажденного на наночастицах нитрида бора. На рентгенограмме видны характерные пики от фазы h-BN и сплава Ni_{0,2}Cu_{0,8}. Межплоскостное расстояние (111) (2,06 Å) Ni_{0,2}Cu_{0,8} находится как раз между значениями для чистых металлов Cu (2,08 Å) и Ni (2,04 Å). Результаты ЭДС показали, что атомное соотношение B/N в наночастицах нитрида бора близко к 1:1, а содержание примесей кислорода низкое.

Таблица 3 – Доли (%) различных окружений меди, полученные в результате разложения кривой Cu2p 3/2 полученной методом РФЭС

Образец	Cu ⁰ (BE = 932,9 эВ, FWHM = 1,7 ± 0,05 эВ)	CuO (BE = 933,7 эВ, FWHM = 1,8 ± 0,05 эВ)	Cu(OH) ₂ (BE = 935,6 эВ, FWHM = 1,8 ± 0,05 эВ)
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN до каталитическ их испытаний	45,6	41,3	13,1
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN после каталитическ их испытаний	54,2	41,8	4,0

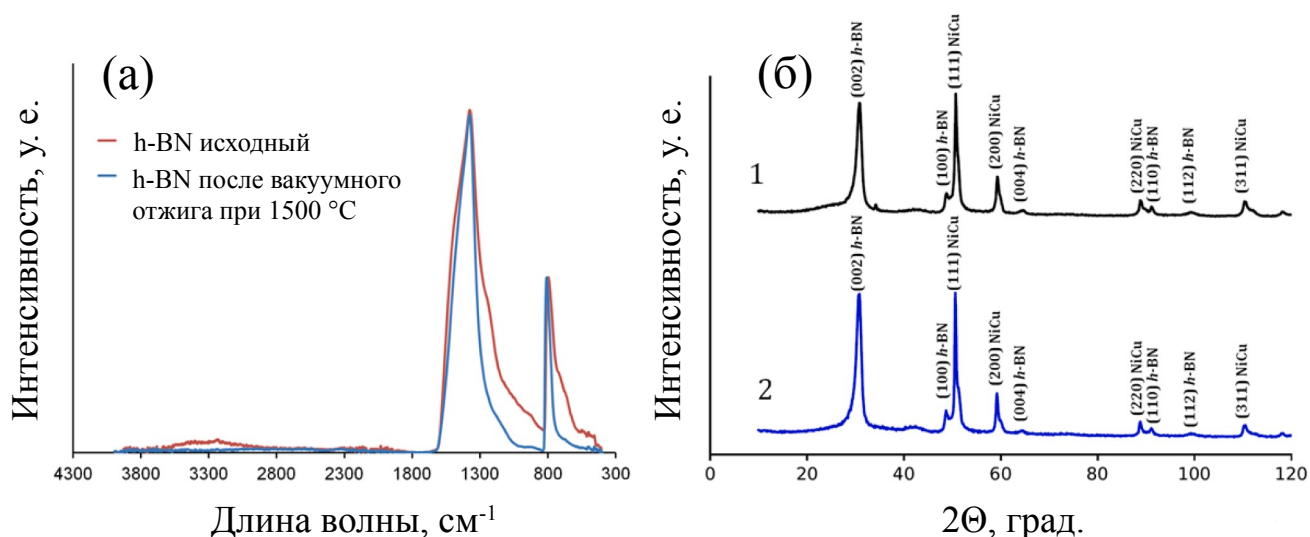


Рисунок 10 – (а) ИК спектр наночастиц нитрида бора перед и после высокотемпературного вакуумного отжига и (б) рентгенограммы РФА гетерогенных наночастиц $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ перед (1) и после (2) каталитических испытаний

РФЭС (рисунок 8а,г) показал, что исходные наноструктуры BN состоят в основном из бора и азота, хотя также были обнаружены некоторые следы кислорода (рисунок 4).

Таблица 4 – Элементный состав образцов в соответствии с результатами РФЭС

Образец	B, ат. %	N, ат. %	O, ат. %	Cu, ат. %	Cu/B, ат. %
$\text{BN}_{\text{исх}}$	43,3	46,8	9,9	0,00	0
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ до катализа	41,3	43,0	15,2	0,51	0,012
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ после катализа	38,6	39,5	21,3	0,62	0,016

Как следует из кривой B1s, концентрация оксинитрида бора (BNO) и субоксида бора (BO_x) очень низкая (рисунок 8а и таблица 5). Высокое качество порошка BN было также подтверждено разложением спектра N1s, показавшего, что ~ 80% сигнала азота исходит от фазы BN (рисунок 8г). Полученные данные обобщены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Доли (%) различных окружений бора, полученные в результате разложения кривой B1s полученной методом РФЭС

Образец	BN, % (BE = 190,8 эВ, FWHM = $12 \pm 0,05$ эВ)	BNO, % (BE = 191,5 эВ, FWHM = $1,2 \pm 0,05$ эВ)	BO _x , % (BE = 192,6 эВ, FWHM = $1,2 \pm 0,05$ эВ)
BN _{исх}	80,0	14,8	5,2
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN до катализа	78,4	16,6	5,0
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN после катализа	81,8	14,7	3,6

Таблица 6 – Доли (%) различных окружений азота, полученные в результате разложения кривой N1s полученной методом РФЭС

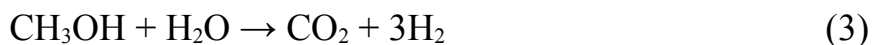
Образец	BN, % (BE = 190,8 эВ, FWHM = $1,2 \pm 0,05$ эВ)	BNO, % (BE = 191,5 эВ, FWHM = $1,2 \pm 0,05$ эВ)	N-C=O, % (BE = 192,6 эВ, FWHM = $1,2 \pm 0,05$ эВ)
BN _{исх}	80,7	16,9	2,4
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN до катализа	78,0	18,5	3,5
(Ni _{0,2} Cu _{0,8})/BN после катализа	77,2	22,8	0,0

Таким образом, анализы РФА, ИКС, ЭДС и РФЭС показали, что синтезированный и затем отожженный материал представляет собой наноразмерный порошок с соотношением В/Н, близким к стехиометрическому. Этот материал был использован для изготовления гетерогенных катализаторов (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/BN.

3.1.3 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN в реакции парового риформинга метанола

На рисунке 11 показана температурная зависимость выхода продуктов реакции при использовании катализатора $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ (красная кривая). Реакция начинается при температуре около $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, а полная конверсия достигается при $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные гетерогенные наночастицы показывают высокую эффективность в отношении выхода водорода. Катализатор $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ сохраняет высокую степень выхода H_2 в течение 15 ч при $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о его высокой каталитической стабильности (рисунок 11а). Катализатор $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ сохраняет высокую степень выхода H_2 в течение 15 ч при $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о его высокой каталитической стабильности. Выход диоксида углерода остается низким во всем диапазоне температур вплоть до полной конверсии метанола (рисунок 11б). а монооксид углерода в продуктах реакции практически не наблюдается (рисунок 11в)

Отсутствие CO в при паровом риформинге метанола [139–143] позволяет предположить, что паровой риформинг протекает по реакции (3):



В ряде исследований было предложено, что выделение водорода происходит через первоначальную реакцию разложения метанола с последующей реакцией сдвига водяного газа [144]:



Высокая активность катализатора $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ в реакции окисления CO предполагает, что при прохождении реакции (4) и (5) монооксид углерода должен почти мгновенно окисляться. Для дальнейшего подтверждения этого предположения были проведены теоретические расчеты, представленные в пункте 3.1.6 и испытания катализатора в реакции окисления CO .

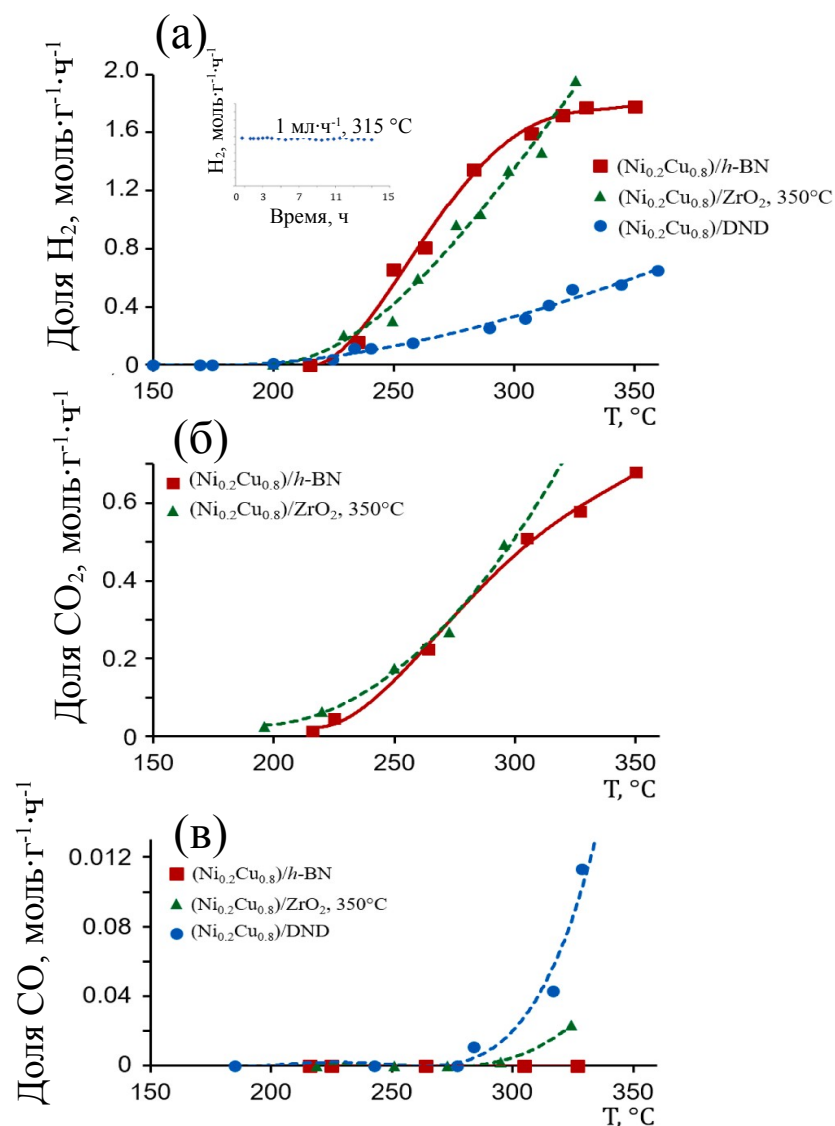


Рисунок 11 – Каталитическая активность различных гетерогенных материалов в реакции парового риформинга метанола. Температурные зависимости доли H_2 (а), CO_2 (б) и CO (в) в паровом риформинге метанола. $(Ni_{0.2}Cu_{0.8})/h-BN$ - текущее исследование, $(Ni_{0.2}Cu_{0.8})/ZrO_2, 350^\circ C$ [158], и $(Ni_{0.2}Cu_{0.8})/DND$ [159]

3.1.4 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN в реакции окисления монооксида углерода

Результаты испытаний каталитической активности предварительно активированных при $350^\circ C$ гетерогенных наночастиц $(Ni_{0.2}Cu_{0.8})/BN$ в реакции окисления CO представлены на рисунке 12.

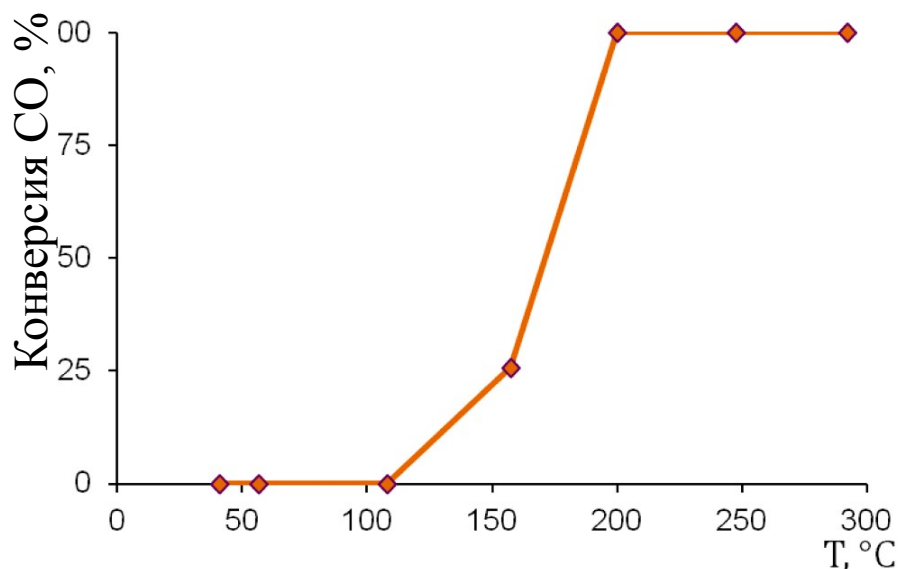


Рисунок 12 – Активность гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ в реакции окисления CO

Температура начала каталитического окисления CO составляет 100 °C, а полная конверсия наблюдается при 200 °C. Этот результат сопоставим с нанокатализаторами системы Ag/BN (1,36 мас. % Ag), для которых температура полной конверсии составила 194 °C [145]. Интересно, что полученные результаты могут объяснить отсутствие CO во время реакции парового риформинга метанола. Окисление CO завершается при 200 °C, тогда как температура начала риформинга метанола составляет 220 °C. Это означает, что при температуре выше 220 °C весь монооксид углерода, который может быть сопутствующим продуктом при риформинге метанола, должен почти сразу окисляться.

3.1.5 Структурная характеристика после парового риформинга метанола

Спектры РФА наночастиц $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ до и после каталитического теста схожи 10б, что указывает на то, что нагрев до 350 °C не изменил фазовый состав. Хотя большинство металлических наночастиц имеют размер менее 10 нм (рисунок 7в), более крупные наночастицы, достигающие размера 50 нм, также видны на

соответствующем СЭМ-изображении (рисунок 6б). Профиль ЭДС (рисунок 7е) металлических наночастиц, представленных на рисунке 7ж, показывает, что их состав близок к $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$. Образцы $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ после каталитических испытаний продемонстрировали очень близкое содержание Cu, т.е. потери Cu не были обнаружены РФЭС (рисунок 9б). Однако были определены некоторые различия в составе поверхности образцов. Хотя сигнал Cu 2p_{3/2} имел те же три пика, что и для BN-Cu до катализа, доли различных окружений Cu были разными. Доля металлической меди Cu^0 была увеличена на 8,6% за счет компонентов CuO и Cu(OH)₂ (рисунок 9б и таблица 3). Азотное окружение $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ после катализа не показало больше вклада N-C=O (рисунок 8е). Борное окружение не продемонстрировало никаких изменений (рисунок 8в).

3.1.6 Теоретическое моделирование

Теоретическое моделирование было выполнено к.ф.-м.н. З. И. Поповым. В качестве расчетной методики был выбран метод DFT.

Раннее теоретическое моделирование механизмов окисления CO в гетероструктурах h-BN/Ni [147] и h-BN/Cu [149] показало небольшой окислительный барьер в 0,51 эВ при взаимодействии CO с преддиссоциирующей молекулой O₂, адсорбированной на гетероструктуре h-BN/металл. Для того чтобы объяснить отсутствие газа CO в паровых продуктах каталитических испытаний, был предложен возможный механизм утилизации CO в процессе риформинга метанола с помощью расчетов «Ab initio». В текущей теоретической модели нанокмполит $(\text{Ni,Cu})/\text{BN}$ рассматривался как гетероструктура $\text{NiCu}_x/\text{h-BN}$, в которой атомы азота расположены над атомами металла (верхний участок), а атомы бора - на пустом участке гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры металла. Конфигурация (ГЦК) была выбрана потому, что она является наиболее энергетически выгодной [150; 151]. Кроме NiCu_4 , для сравнения также рассматривались металлические поверхности Ni и Cu. Несоответствие параметров

ячеек металла и h-BN составило 3,9, 1,0 и 1,8% для Ni(111), Cu(111) и NiCu₄(111), соответственно. Расстояния между монослоем h-BN и слоем металла при расчете принимались равными 2,10, 3,09 и 2,89 Å для Ni, Cu и NiCu₄, соответственно. Оптимизированные расстояния для Cu и Ni находятся в хорошем согласовании с ранее опубликованными данными [152, с. 2], а для Cu₄Ni расстояние находится как раз между этими двумя значениями, что подтверждает правильность выбранной модели. Взаимодействие между поверхностью Cu₄Ni и плоскостью h-BN приводит к переносу электронов в сторону h-BN из-за разницы в электроотрицательности и перераспределения заряда в плоскости h-BN (рисунок 13а). Частично влияние носителя ранее было изучено для систем Ni/h-BN и Cu/h-BN. Наблюдается сильная орбитальная гибридизация между Ni 3d и h-BN π-состояниями, что указывает на довольно сильное межфазное взаимодействие между h-BN и Ni [153]. В отличие от этого, Cu 3d – h-BN π-гибридизация намного слабее, и монослой h-BN лишь слабо хемосорбирован [155]. Согласно расчетам DFT, энергия связи (BE) на единицу BN для h-BN/Ni и h-BN/Cu составляет -0,25 и -0,16 эВ, соответственно [156, с. 2]. Для различных 3d, 4d и 5d переходных металлов было показано, что атом N отталкивается от поверхности металла, в то время как атом В притягивается к ней [150]. Значение BE для h-BN/NiCu₄ равно -0,18 эВ на единицу BN, что находится между BE для Ni и Cu. Расчеты DFT показывают, что свободный h-BN имеет широкую запрещенную зону (4,5 эВ), в то время как для h-BN на основе NiCu₄ (111) существуют состояния выше и ниже уровня зоны Ферми (рисунок 13б).

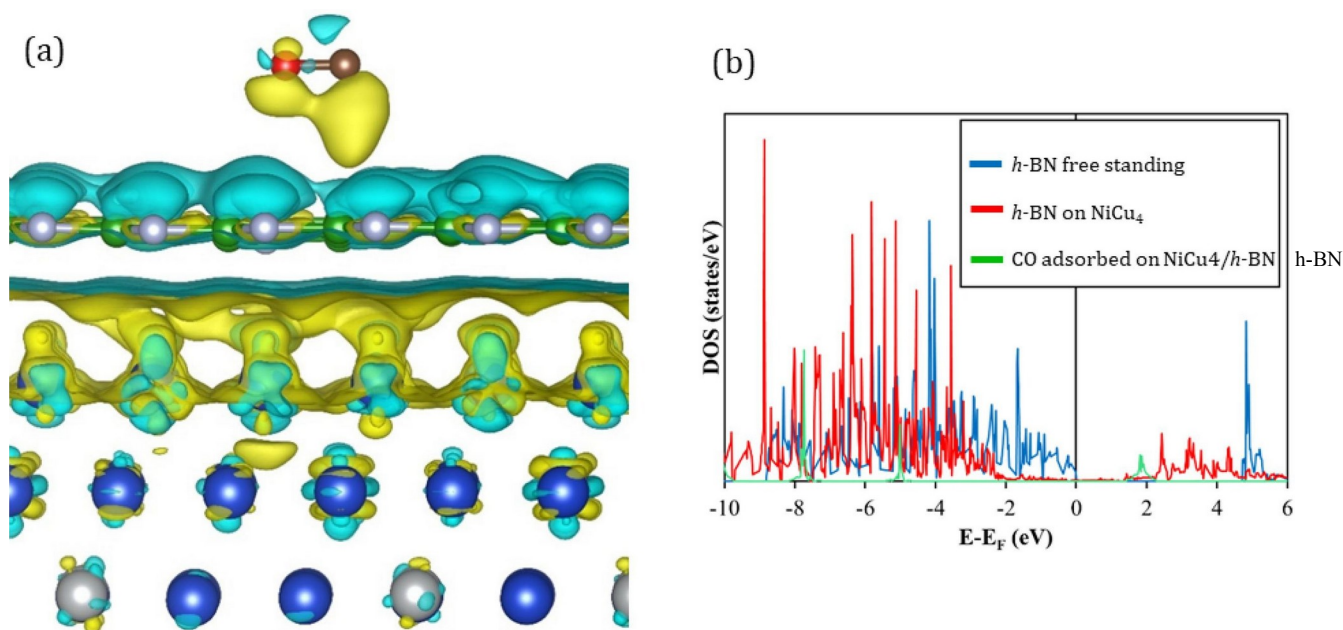


Рисунок 13 – Распределение заряда в структуре $\text{NiCu}_4/\text{h-BN}$, адсорбированной CO (a). Обозначения атомов: Cu — большие серые сферы, Ni — синие сферы, B - зеленый, N — малые серые сферы, C - коричневый и O - красный. Уровень изоповерхности составляет $1,5 \times 10^{-4} \text{ э/Å}^3$; положительные и отрицательные значения отмечены желтым и голубым цветами, соответственно. Плотность состояний для чистого h-BN, $\text{NiCu}_4/\text{h-BN}$ и адсорбированного CO на $\text{NiCu}_4/\text{h-BN}$ (b)

Подобные запрещенные зоны экспериментально наблюдались в покрытых нитридом бора металлах Ni и Rh [157]. Максимальное значение энергии сорбции CO на границе раздела $\text{NiCu}_x/\text{h-BN}$ равно -0,206 эВ на молекулу, что в два раза выше по сравнению с чистым h-BN, который имеет энергию сорбции в диапазоне от -99 до -46 мэВ. Высокое значение энергии сорбции должно позволить молекуле CO оставаться на поверхности при температурных колебаниях, но не препятствовать ее диффузии к каталитическому центру. В то же время, максимальная энергия сорбции молекулы CO на поверхности чистого металла относительно высока: -2,461 (Ni(100)), -1,089 (Cu(100)) и -2,049 эВ (сплав NiCu_4). Это указывает на прочное сцепление молекулы CO с поверхностью металла. Эти значения получены для случая, когда молекула CO взаимодействует с поверхностью металла через атом углерода. Учитывая такие большие значения энергии сорбции для чистых металлических катализаторов, взаимодействие

молекул CO с атомарным кислородом в процессе конверсии метанола маловероятно. Важно отметить, что расчеты DFT четко указывают на повышенную энергию сорбции CO на гетероструктуре NiCu_x/h-BN по сравнению с чистым h-BN из-за перераспределения заряда в слое BN. Образование запрещенных зон вблизи уровня Ферми должно способствовать окислению CO кислородом, как предполагалось выше.

3.1.7 Вывод

1. Гетерогенные наночастицы (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN синтезированы с помощью комбинации методов CVD, вакуумного отжига, пропитки солевыми растворами и восстановительного отжига. Средний размер полученных гетерогенных наночастиц составляет 10–20 нм, с равномерно распределенными наночастицами металлов размером 3,0–8,2 нм.

2. Полученный материал показал высокие каталитические свойства в реакциях парового риформинга метанола и окисления монооксида углерода. Реакция дегидрирования метанола начинается при температуре ~220 °C и достигает полной конверсии при 320 °C. (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/BN демонстрируют высокую каталитическую стабильность и высокую селективность по H₂ во всем диапазоне температур. В продуктах реакции монооксид углерода не обнаруживается. Температура начала каталитического окисления CO составляет 100 °C, а полная конверсия наблюдается при 200 °C.

3. Моделирование методом DFT показало увеличение энергии сорбции CO на гетероструктуре h-BN/NiCu₄ по сравнению с чистым h-BN. Образование запрещенных зон вблизи уровня Ферми способствует окислению CO кислородом.

3.2 Исследование гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN

3.2.1 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии

Влияние длительности синтеза гетерогенных наночастиц на их структуру оценивалось путем анализа ПЭМ изображений с использованием метода секущих. Полученные результаты приведены на рисунке 14. Как следует из рисунка 14а-г, большинство наночастиц серебра имеют размер 1-10 нм. Серебряные наночастицы показывают кристаллическую структуру. Это подтверждается ПЭМВР (рисунок 14и-м). Во всех образцах межплоскостные расстояния соответствуют Ag (111) 2,359 Å и h-BN (002) 3,333 Å. Из рисунка 14а-г следует, что наблюдается увеличение размеров наночастиц серебра при увеличении длительности синтеза. Можно предположить, что при более коротком времени синтеза процесс формирования наночастиц Ag и процесс разложения AgNO₃ не завершается и наночастицы малого размера преобладают. Поскольку количество отдельных наночастиц серебра в среде синтеза невелико, можно предположить, что ПЭГ эффективно их стабилизирует и предотвращает агломерирование и дальнейший рост. При более длительном времени синтеза (рис. 14б) мелкие наночастицы все еще преобладают, но частицы большего размера (в диапазоне 5 - 10 нм) можно увидеть чаще. Значительный сдвиг и качественное изменение наблюдаются для образца после 7 минут синтеза, поскольку средний размер наночастиц явно смещается в сторону больших значений. Аналогичный, но еще более выраженный эффект наблюдается для образцов после 20 и 60 минут синтеза (рисунок 14ж,з). Можно предположить, что существует специфическая корреляция между содержанием Ag и распределением частиц по размерам. Для проверки этого предположения был проведен ИСП-МС-анализ всех образцов, результаты которого приведены в таблице 7. Из таблицы 7 видно, что содержание Ag увеличивается по мере увеличения длительности синтеза. Важно отметить, что изменение содержания Ag носит нелинейный характер. При увеличении длительности синтеза с 7 до 20 мин содержание Ag увеличивается почти в 3 раза и далее не претерпевает заметных изменений со временем. Это наблюдение

хорошо коррелирует с распределением наночастиц серебра по размерам. Наиболее резкие изменения среднего размера сопровождаются наибольшей скоростью увеличения содержания Ag. Это означает, что процессы, определяющие структуру материалов, происходят на самых ранних стадиях синтеза. После определенного момента (предположительно через 20 мин) на поверхности h-BN практически не осаждаются дополнительные наночастицы серебра и, в основном, происходит агломерирование уже сформированных наночастиц, что видно из изменения распределения по размерам (рисунок 14г)

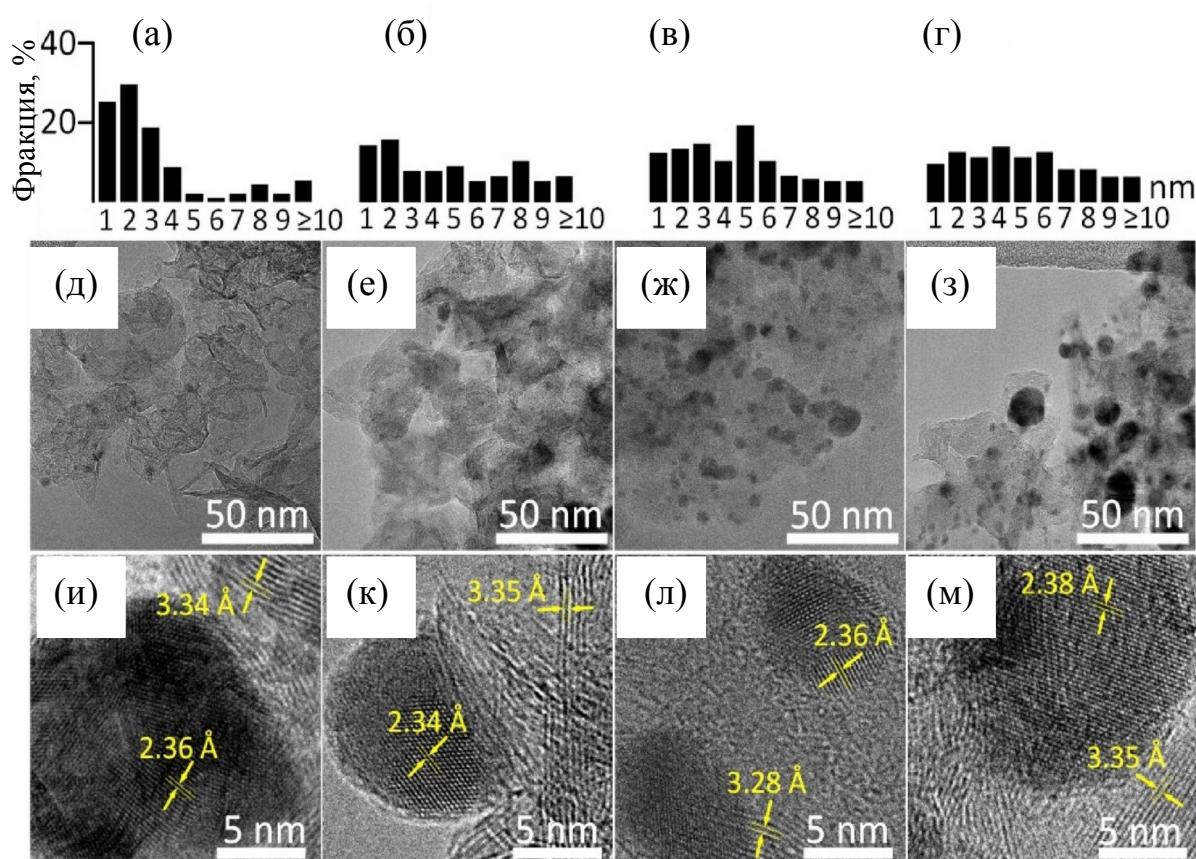


Рисунок 14 – Структура гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN и распределения наночастиц серебра по поверхности нитрида бора в зависимости от длительности синтеза: (а), (д), (и) 2 минуты; (б), (е), (к) 7 минут; (в), (ж), (л) 20 минут; (г), (з), (м) 60 минут

Таблица 7 – Результаты ИСП-МС анализа образцов системы Ag/h-BN

Образец	2 минуты	7 минут	20 минут	60 минут
Ag (мас. %)	$0,96 \pm 0,03$	$1,67 \pm 0,02$	$4,65 \pm 0,26$	$4,87 \pm 0,13$

3.2.2 Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Химическое состояние полученных гетерогенных наночастиц было исследовано с помощью РФЭС (рисунок 15). Согласно рисунку 15, для всех образцов наблюдаются два пика примерно при 368,4 и 374,4 эВ. Такие энергии связи указывают на сигналы Ag3d 5/2 и Ag3d 3/2 соответственно. Промежуток в 6 эВ между этими пиками, а также их асимметричная форма, особенно заметная для образцов Ag/BN_20 и Ag/BN_60, указывают на металлическое состояние Ag. Отношение сигнал/шум резко возрастает по мере продвижения от образца Ag/BN_7 к Ag/BN_20 и остается практически неизменным в случае Ag/BN_20 и Ag/BN_60, что хорошо согласуется с результатами ИСП-МС (таблица 7). Это означает, с увеличением длительности синтеза изменений в химическом состоянии серебра не происходит, и металлическое состояние сохраняется.

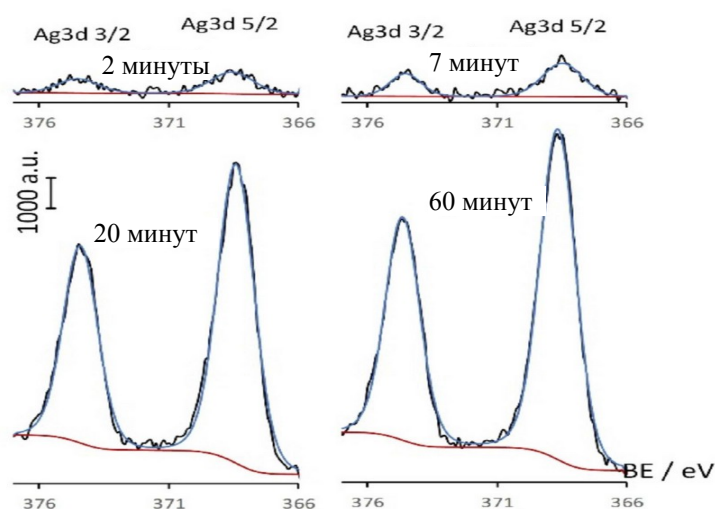


Рисунок 15 – РФЭС спектры гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN

3.2.3 Исследование каталитических свойств гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN в реакции окисления монооксида углерода

Результаты испытаний каталитической активности образцов в реакции окисления CO приведены на рисунке 16. Рисунок 16а позволяет сравнить каталитическую активность всех исследованных материалов. Полная конверсия CO достигается для всех образцов, кроме Ag/BN_2. Последний демонстрирует только 18% конверсии при температуре около 300 °С, и дальнейшее повышение температуры не приводит к улучшению. В таблице 4 приведены основные факторы, связанные с каталитической активностью материалов. Как следует из таблицы 8, худшие результаты наблюдаются для образца Ag/BN_2, поскольку он даже не достигает полной конверсии CO, а температура начала реакции является самой высокой. Образец Ag/BN_60, имеющий самое высокое содержание серебра, демонстрирует T_{100} 345 °С, в то время как Ag/BN_7 с в 3 раза меньшим содержанием Ag имеет T_{100} 300 °С. А самая высокая каталитическая активность наблюдается для образца Ag/BN_20. Обобщенный результат, отражающий корреляции между содержанием Ag, температурой конверсии CO и длительностью синтеза, представлена на рисунке 17.

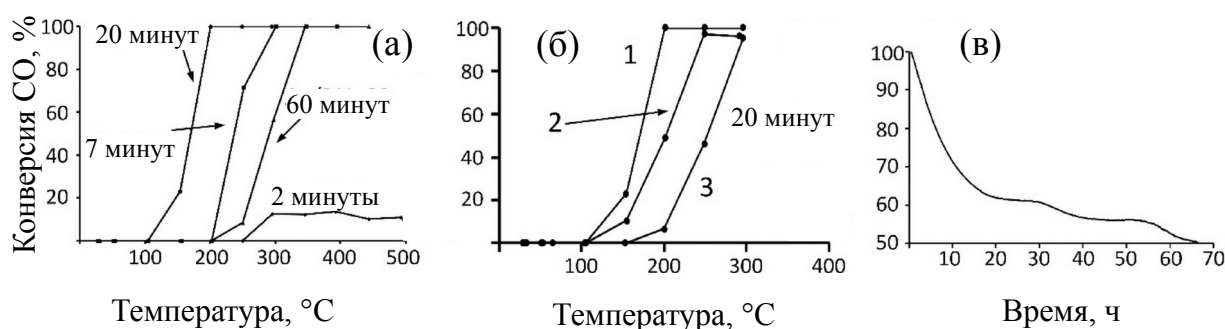


Рисунок 16 – (а) Каталитическая активность всех образцов; (б) каталитические циклы (с) каталитическая стабильность образца Ag/BN_20.

Для того чтобы проанализировать рисунок 17, были введены некоторые допущения. При оценке влияния длительности синтеза на структуру материалов необходимо учитывать два основных процесса: образование серебряных наночастиц и скорость их агломерирования. Стабилизировать множество отдельных наночастиц трудно, и их агрегация весьма вероятна. Поскольку

процесс образования новых наночастиц серебра уменьшается со временем, непрерывный процесс агломерирования будет зависеть от уже сформированных наночастиц, следовательно, весь процесс агломерирования затрудняется. В случае гетерогенных наночастиц скорость образования наночастиц металлов наиболее высока в течение первых 20 минут синтеза, а самая высокая каталитическая активность характерна для образца Ag/BN₂₀.

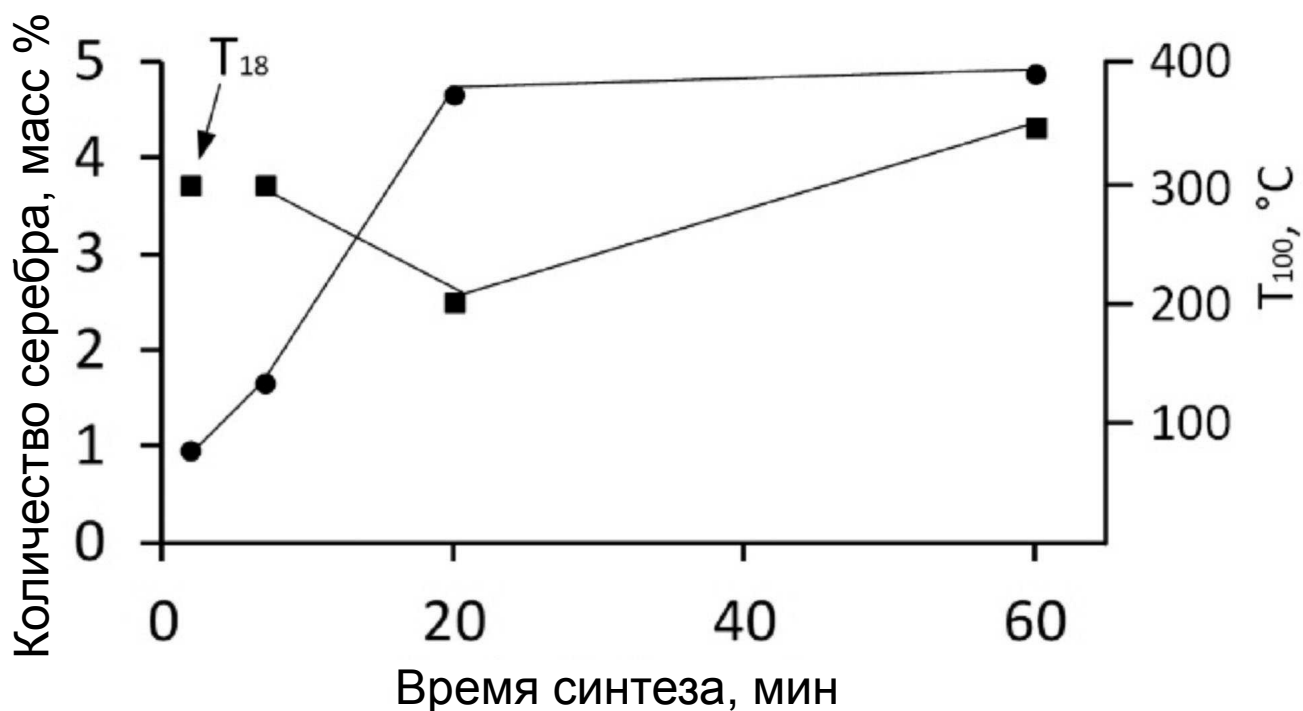


Рисунок 17 – График зависимости количества серебра, длительности синтеза и температуры конверсии CO; ■ - T_{100} , (Для образца Ag/BN₂ - T_{18}); ● - содержание серебра.

Из рисунка 17 и рисунков 14в,г следует, что существует некоторый критический размер металлов, превышение которого приводит к снижению каталитической активности. С другой стороны, из рисунка 17 и рисунков 14б,в также ясно, что достаточное содержание серебра является обязательным для повышения каталитической активности материала. Таким образом, можно предположить, что для исследуемой системы наиболее выгодной стратегией (с точки зрения производства более каталитически активных материалов) является

определение периода наибольшей скорости образования серебряных наночастиц и выбор оптимальной длительности синтеза в пределах этого периода. Следует также отметить, что в случае исследуемых материалов каталитическая активность зависит исключительно от морфологии и содержания металлических наночастиц, поскольку, как следует из рисунка 15, их химические состояния идентичны.

Таблица 8 – Каталитические свойства наносистем Ag/BN в реакции окисления СО

Образец	Ag/BN_2	Ag/BN_7	Ag/BN_20	Ag/BN_60
Конверсия СО, (%)	18	100	100	100
Температура полной конверсии СО конверсии, Т (°С)	300	300	200	345
Температура начала окисления СО, Т (°С)	250	200	100	200

Учитывая распределение наночастиц металла по размерам (рисунок 14), плотность Ag (10,49 г/см³) и его содержание в каждом образце, общая и удельная площади поверхности наночастиц следующие: $6,7 \times 10^{16}$ нм² и 138,5 м²/г (Ag/BN_2); $9,2 \times 10^{16}$ нм² и 110 м²/г (Ag/BN_7); $24,7 \times 10^{16}$ нм² и 106,4 м²/г (Ag/BN_20); $23,7 \times 10^{16}$ нм² и 97,3 м²/г (Ag/BN_60). Полученные результаты показывают, что наибольшая общая площадь поверхности наночастиц металла не является определяющим параметром, обеспечивающим наибольшую каталитическую активность, и вместо этого следует учитывать влияние размера наночастиц. Скорости реакции были рассчитаны для образцов с полной конверсией СО в соответствии со следующим уравнением 6:

$$r(\text{ммоль } \text{с}^{-1} \text{ г}^{-1}) = X_{\text{CO}}^2 \times Q \times C_f / w \quad (6)$$

где Q – общая скорость потока (мл × с⁻¹), C_f – начальная концентрация СО (ммоль × мл⁻¹), w – масса серебра (г), X_{CO} – конверсия СО.

Для образцов Ag/BN_7, Ag/BN_20 и AgBN_60 были получены следующие значения: $1,6124 \text{ (ммоль} \times \text{г}^{-1} \times \text{с}^{-1})$, $0,5789 \text{ (ммоль} \times \text{г}^{-1} \times \text{с}^{-1})$ и $0,5528 \text{ (ммоль} \times \text{г}^{-1} \times \text{с}^{-1})$, соответственно.

Для образца Ag/BN_20 были проведены различные тесты на каталитическую стабильность. Эти тесты продемонстрировали его высокую каталитическую активность. Как следует из рисунка 16б, во время второго каталитического цикла происходит почти полное окисление CO (98 % конверсии) при температуре 250 °С, в то время как в третьем цикле 96 % конверсии достигается при температуре 300 °С. Это говорит о высокой способности материала к повторному использованию для реакции окисления CO. Интересно, что температура начала повышается только в случае третьего цикла. Температурный интервал, в котором протекает реакция, довольно узкий – 100 °С для первого цикла, и увеличивается до 150 °С для остальных циклов. Что касается стабильности при температуре полной конверсии CO, из рисунка 16в видно, что материал сохраняет значимую каталитическую активность (более 50 %) даже после 60 часов испытаний. Снижение каталитической активности можно объяснить, рассмотрев две основные стадии. Первая стадия – первые 18 ч испытаний. Она характеризуется наибольшим снижением конверсии CO (до 62%). Далее (от 18 до 67 ч) каталитическая активность еще больше снижается с 62 % до 50 %. В таблице 9 сравниваются каталитические характеристики различных систем, содержащих наночастицы серебра.

Видно, что от системы к системе температура полного превращения CO существенно различается. Наибольшая каталитическая активность обычно наблюдается для носителей на основе оксидов. Для других типов носителей требуется функционализация поверхности для обеспечения повышенной каталитической активности [96]. Долгосрочная каталитическая стабильность - еще одна важная характеристика, которая не только имеет значение, но и позволяет раскрыть механизмы дезактивации. Для объяснения причин снижения каталитической активности были проведены исследования структуры и

химического состояния образца Ag/BN_20 после каталитических испытаний (обозначенного как Ag/BN_20_стаб). Результаты РФЭС и ИКС приведены на рисунке 18.

Таблица 9 – Сравнительная характеристика полученного материала с литературными данными

Система	Ag, масс. %	T ₉₈₋₁₀₀ , °C	T, °C	t, ч	A, %	Источник
Ag/BN	4,65	200	200	67	50	Данная работа
Ag/Fe ₂ O ₃	7	200	200	3,5	100	[97]
Ag/Co ₃ O ₄	0,95	120	120	30	100	[116]
Ag-Sn/CeO ₂	4	98	110	15	96	[98]
Ag/CeO ₂	5	266	нет	нет	нет	[99]
Ag/CeZr	4,5	350	нет	нет	нет	[100]
Ag/FCNT	8,7	60	70	20	93	[96]
Ag/SiO ₂	0,82	170	нет	нет	нет	[101]

Т – температура проведения тестов на стабильность; t – общее время проведения тестов на стабильность; A – каталитическая активность после проведения тестов на стабильность

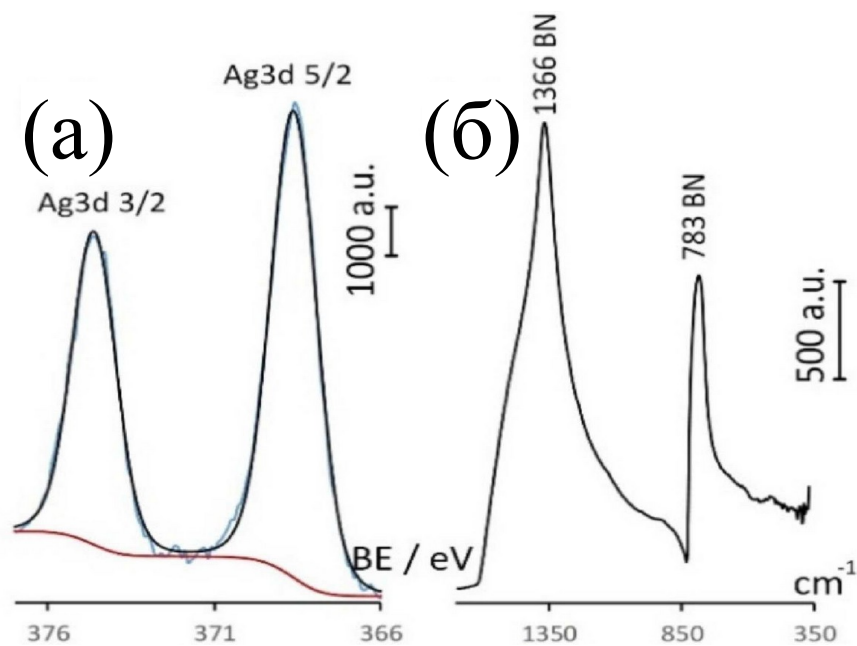


Рисунок 18 – РФЭ (а) и ИК (б) спектры образца Ag/BN_20 после теста на стабильность

Из рисунка 18а видно, что никаких дополнительных компонентов не появляется ни в Ag 3d 5/2, ни в 3/2, а зазор между ними остается на уровне 6 эВ, что указывает на то, что Ag находится в металлическом состоянии. Тот же вывод следует из рисунка 18б, показывающего, что в рассматриваемой области присутствуют только ярко выраженные пики (1366 и 783 cm^{-1}) материала носителя (h-BN). Что касается микроструктуры материалов, то здесь наблюдаются заметные изменения. Рисунок 19 иллюстрирует ПЭМ изображения образца Ag/BN_20 после испытаний на стабильность и распределение серебра по размерам. Как следует из рисунка 19а, после проведения исследования каталитической стабильности в образце Ag/BN_20 наблюдается агломерирование наночастиц серебра, причем этот процесс затрагивает преимущественно более мелкие (3 нм) наночастицы, их количество значительно уменьшается. Из рисунка 19б видно, что хотя плотность наночастиц остается высокой, количество самых маленьких наночастиц (1-3 нм) значительно уменьшается. Из рисунка 19 также следует, что происходит процесс агломерирования серебра. Он особенно ярко

выражен для более крупных частиц (рисунок 19б), но следы этого процесса присутствуют и для более мелких частиц (рисунок 19в). Можно предположить, что более мелкие наночастицы более восприимчивы к агломерированию. Полученные результаты хорошо согласуются с тестами на каталитическую активность. Оптимальное равновесие между количеством наночастиц и их размерами способствует наиболее выраженному каталитическому эффекту, как это видно для образца Ag/BN_20 (рисунок 16а). Смещение этого равновесия в сторону меньшего содержания (рисунок 16а Ag/BN_7, Ag/BN_2) или большего размера (рисунок 16а Ag/BN_60) частиц заметно влияет на каталитическую эффективность. Кривые каталитического цикла для второго и третьего циклов похожи на результаты тестов каталитической активности для образцов Ag/BN_7 и Ag/BN_60. Можно предположить, что разница заключается лишь в том, что в случае второго и третьего проходов каталитического цикла Ag/BN_20 количество наиболее активных частиц уменьшается в результате их частичного агломерирования при нагревании до 300 °С, а в случае образцов Ag/BN_2, Ag/BN_7 и Ag/BN_60 количество наиболее эффективных частиц недостаточно из-за неоптимальных параметров синтеза. Это означает, что данные частицы (примерно в диапазоне 1 – 3 нм) оказывают наибольшее влияние на каталитические характеристики материала. Такой же подход применим и к тестам на каталитическую стабильность. Это также может объяснить появление двух очевидных стадий снижения каталитической активности. Можно предположить, что обсуждаемый процесс агломерирования будет иметь различный темп при заданной температуре для частиц с различными размерами. В этом случае процесс агломерирования самых мелких наночастиц значительно ускорится по сравнению с более крупными частицами. Учитывая их решающую роль в каталитических характеристиках материалов, становится ясно, что на первом этапе испытания каталитической стабильности (до 18 ч) происходит агломерирование самых мелких частиц. Более стабильные каталитические характеристики на втором этапе

подтверждают предположение о том, что более крупные частицы более устойчивы к агломерированию при данной температуре.

Все три образца, а именно Ag/BN_7, Ag/BN_20 и Ag/BN_60, демонстрируют 100% конверсию CO. Температурный интервал реакции составляет 100 °C для образцов Ag/BN_7 и Ag/BN_20 и увеличивается до 145 °C для образца Ag/BN_60. Таким образом, основным преимуществом образца Ag/BN_20 является то, что температуры смещения и конверсии на 100 °C ниже по сравнению с аналогами Ag/BN_7 и Ag/BN_60. Размер и поверхностная плотность каталитически активных частиц являются двумя основными параметрами, влияющими на каталитическую активность. Результаты показывают, что продолжительность синтеза значительно влияет на содержание серебра, увеличивая количество наночастиц и, в меньшей степени, их средний размер. После обработки в течение 20 мин поверхность носителя h-BN в значительной степени покрыта наночастицами серебра. При дальнейшем увеличении времени обработки происходит агломерирование частиц серебра (рисунок 20).

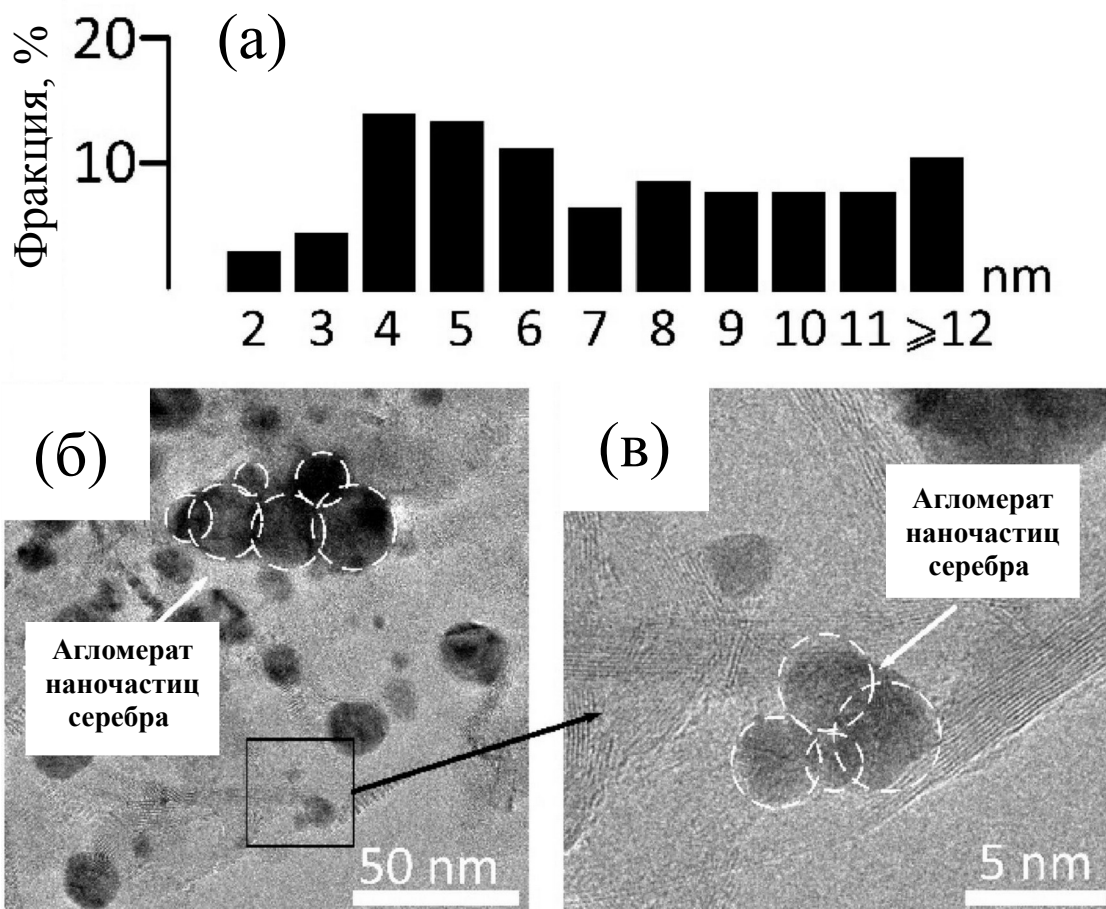


Рисунок 19 – (а) Распределение по размерам наночастиц серебра в образце Ag/BN_20_стаб; (б), (в) микроструктура образца Ag/BN_20_стаб на разных приближениях ПЭМ.

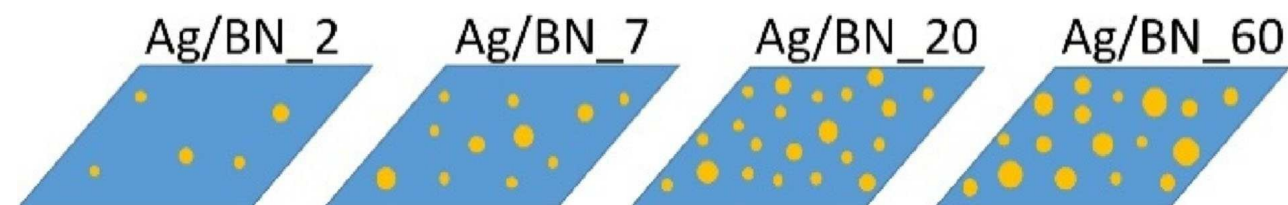


Рисунок 20 – Схема распределения наночастиц серебра по поверхности нитрида бора

В случае Ag/BN_2 содержание серебра и, соответственно, количество наночастиц слишком мало для обеспечения полной конверсии CO. Хотя образец с 1,67 мас. % Ag показал 100% конверсию CO, поверхностная плотность

наночастиц была недостаточно высока, чтобы инициировать реакцию при более низкой температуре. В случае образцов Ag/BN_20 и Ag/BN_60, которые имеют довольно близкое содержание Ag, размер частиц становится доминирующим фактором. Сравнение каталитической активности этих двух образцов ясно показывает, что даже незначительное увеличение размера частиц приводит к заметному ухудшению каталитических характеристик в плане температур смещения и полного превращения. Таким образом, можно сделать вывод, что для повышения каталитической активности необходим малый размер каталитически активных частиц и их максимальная плотность на поверхности носителя. Уменьшение размера каталитических наночастиц приводит к увеличению числа недокоординированных атомов в металлических видах. Соответственно, поверхностная свободная энергия металлической подсистемы увеличивается, и участки металла сильнее взаимодействуют с носителем и адсорбатами, что объясняет размерный эффект металлических нанокатализаторов. Эффект размера может стать еще сильнее в предельном случае для одноатомных катализаторов, когда размер отдельной каталитически активной частицы уменьшается до одного атома, а плотность легированных атомов высока [102].

3.2.4 Теоретическое моделирование

Теоретическое моделирование было выполнено к.ф.-м.н. З. И. Поповым и к.ф.-м.н. И. В. Чепкасовым. В качестве расчетной методики был выбран метод DFT.

Предполагается что мелкие наночастицы серебра обладают повышенной способностью стабилизировать и активировать кислород, тем самым повышая свою каталитическую свою активность [103]. Чем меньше наночастицы, тем больше вероятность того, что кислород будет стабилизирован в приповерхностном слое, что повышает каталитическую активность. С другой стороны, самая высокая каталитическая активность была зарегистрирована для

наночастиц серебра в диапазоне размеров от 3 до 5 нм [101]. Это объясняется изменением электроноактивных свойств серебряных наночастиц в зависимости от их размера. Это говорит о том, что не только размер, но и материал подложки может влиять на каталитическую активность серебряных наночастиц. Для проверки этой гипотезы была оценена энергия сорбции молекулы O_2 на Ag наночастицах и перенос заряда на молекулу O_2 , предполагая, что окисление CO происходит путем адсорбции молекулы O_2 вблизи границы раздела Ag/h-BN по механизму Элей-Ридаля. Энергия связи между O_2 и Ag/h-BN была рассчитана в зависимости от положения молекулы кислорода, как показано на рисунке 21. Результаты показывают, что присутствие молекулы кислорода в области границы раздела (т.е. самое нижнее положение на рисунок 21) является наиболее энергетически благоприятным ($dE = -0,527$ эВ). Анализ заряда Бадера показывает, что 1,18e переходит к молекуле кислорода, которая заполняет разрыхляющие орбитали (рисунок 22). Когда молекула кислорода находится в других положениях 21, энергия связи ниже ($dE = -0,049$ эВ (среднее положение) и $dE = 0$ эВ (верхнее положение)) и перенос электронов также низок, 0,71e и 0,79e, соответственно. Перенос заряда хорошо коррелирует с увеличением расстояния O–O в молекуле кислорода. Эти результаты согласуются с результатами расчетов DFT, указывающих на то, что величина переноса заряда с чистой поверхности Ag(110) на молекулу O_2 зависит от ее положения [104].

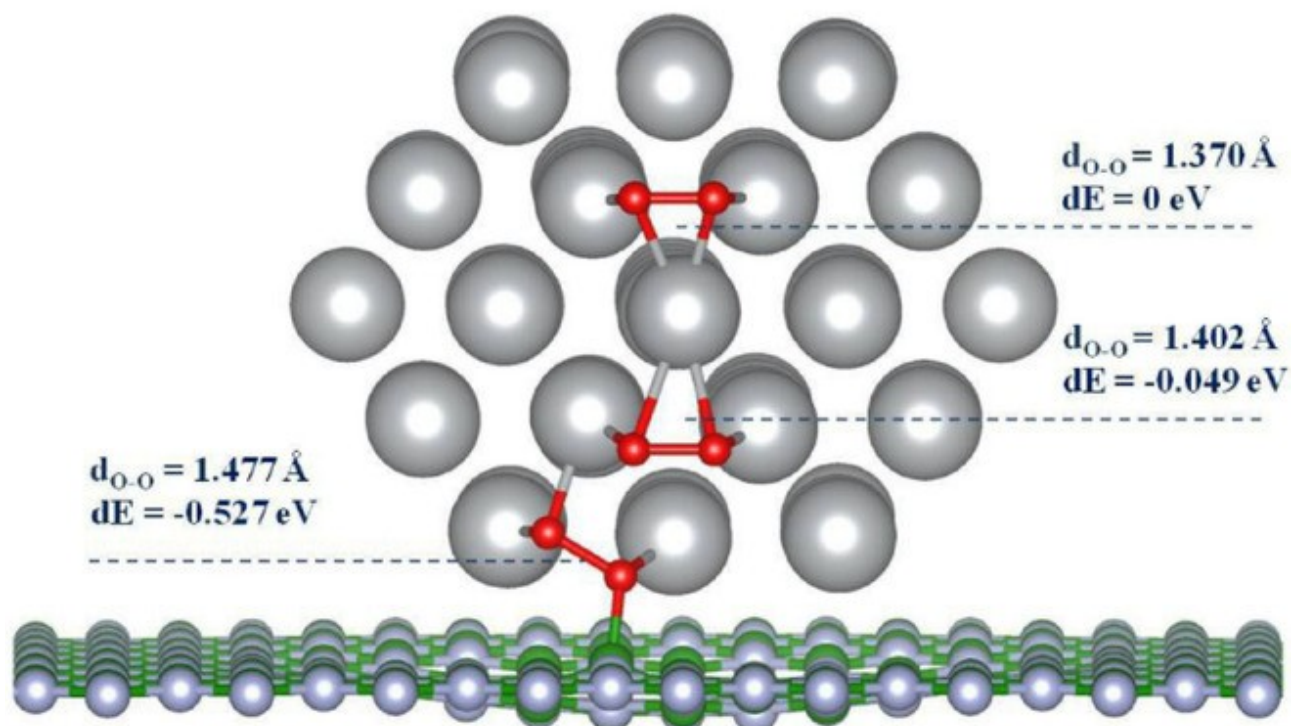


Рисунок 21 – Расположение молекул кислорода на Ag/h-BN. Атомы Ag, B, N, O обозначены как большие серые, маленькие зеленые, маленькие серые и красные шарики соответственно

Максимальное значение составило приблизительно 0,9e, что ниже, чем в случае границы раздела Ag/h-BN. Большой перенос заряда предполагает образование O₂-супероксида в области границы раздела фаз [123]. В этом случае CO может быть непосредственно окислен до CO₂ супероксидом без энергетического барьера. Это подчеркивает важную роль границы Ag/h-BN в каталитическом окислении CO.

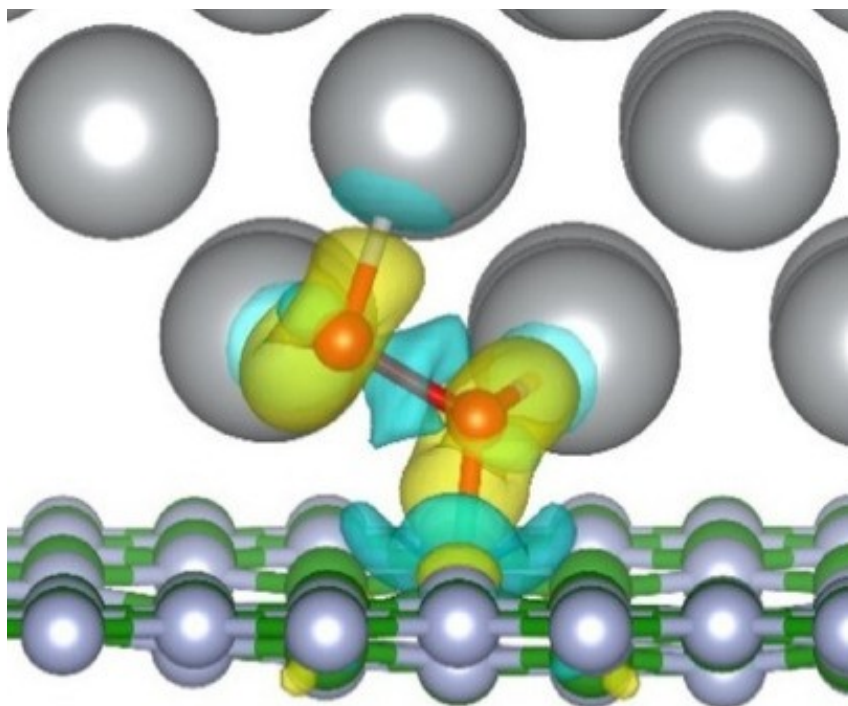


Рисунок 22 – Разность зарядов между O_2 и Ag/h-BN. Уровень изоповерхности равен $0,005e/\text{\AA}$. Области избытка и недостатка электронов отмечены желтым и голубым цветами. Атомы Ag, B, N, O отмечены большими серыми, маленькими зелеными, маленькими серыми и красными шариками, соответственно

3.2.5 Вывод

1. Гетерогенные наночастицы Ag/h-BN с наночастицами Ag размером 1–10 нм были получены путем одностадийного полиольного синтеза. В процессе синтеза содержание Ag увеличивается в первые 20 мин и далее практически не изменяется со временем, в то время как размер наночастиц растет от 1 – 4 нм до 10 – 12 нм. После синтеза материалов поверхность металлических наночастиц не изменяют своего химического состояния.

2. Каталитическая активность гетерогенных наночастиц Ag/h-BN в реакции окисления CO меняется в зависимости от продолжительности синтеза (2 минуты < 60 минут < 7 минут < 20 минут). Для образца, синтезированного в

течение 20 минут, температура начала каталитического окисления CO составляет 100 °C, а полная конверсия завершается при 200 °C.

3. Гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN проявляют высокую стабильность в реакции окисления CO до 300 °C и способность к повторному использованию. После 60 часов испытаний материал сохраняет каталитическую активность выше 50%.

4. Выявлены две стадии снижения каталитической активности: (i) быстрое снижение каталитической активности в течение первых 18 ч из-за агломерирование наиболее активных (~1-3 нм) серебряных наночастиц и более медленное снижение в результате агломерирования более крупных наночастиц. Высокая каталитическая активность образца Ag/BN_20 объясняется малым размером каталитически активных наночастиц серебра и их максимальной плотностью на поверхности носителя h-BN, что определяет высокую удельную поверхность катализатора.

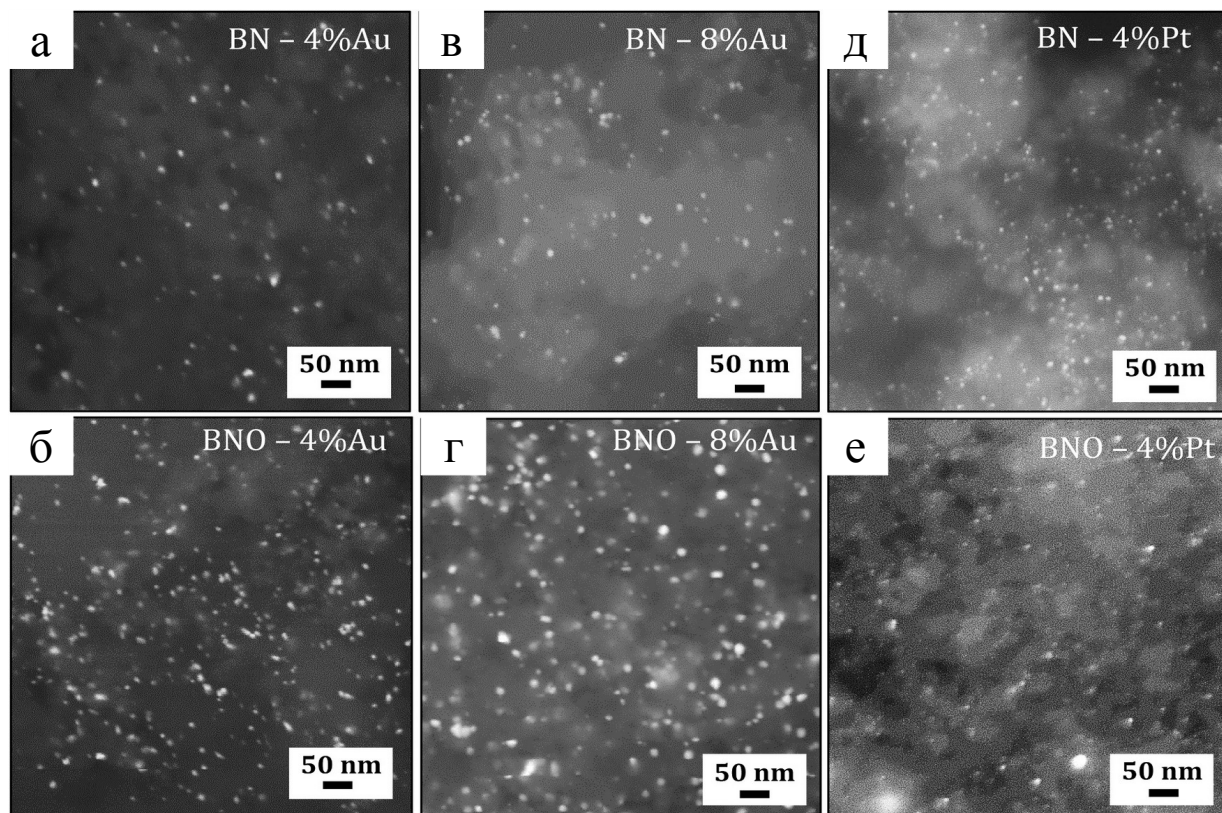
5. Важная роль границы раздела Ag/h-BN в каталитическом окислении CO подтверждается DFT моделированием. Адсорбция молекулы кислорода в область границы раздела металл/керамика является наиболее энергетически благоприятным. Сильный перенос заряда предполагает образование O₂-супероксида в переходном слое. В результате CO может быть непосредственно окислен до CO₂ супероксидом без энергетического барьера.

3.3 Исследование гетерогенных наночастиц систем Au/h-BNOx, Au/h-BN, Pt/h-BNOx и Pt/h-BN

3.3.1 Исследование методом сканирующей электронной микроскопии

Изображения СЭМ гетерогенных наночастиц систем Au/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BNOx и Pt/h-BNOx представлены на рисунке 23. Изображения сделаны в режиме фазового контраста. Светлые точки на рисунке отвечают наночастицам

металлов, более темные области - нитриду бора. Хорошо видно, что наночастицы металлов равномерно распределены по поверхности керамических наночастиц. Размер большинства частиц не превышает 10 нм.



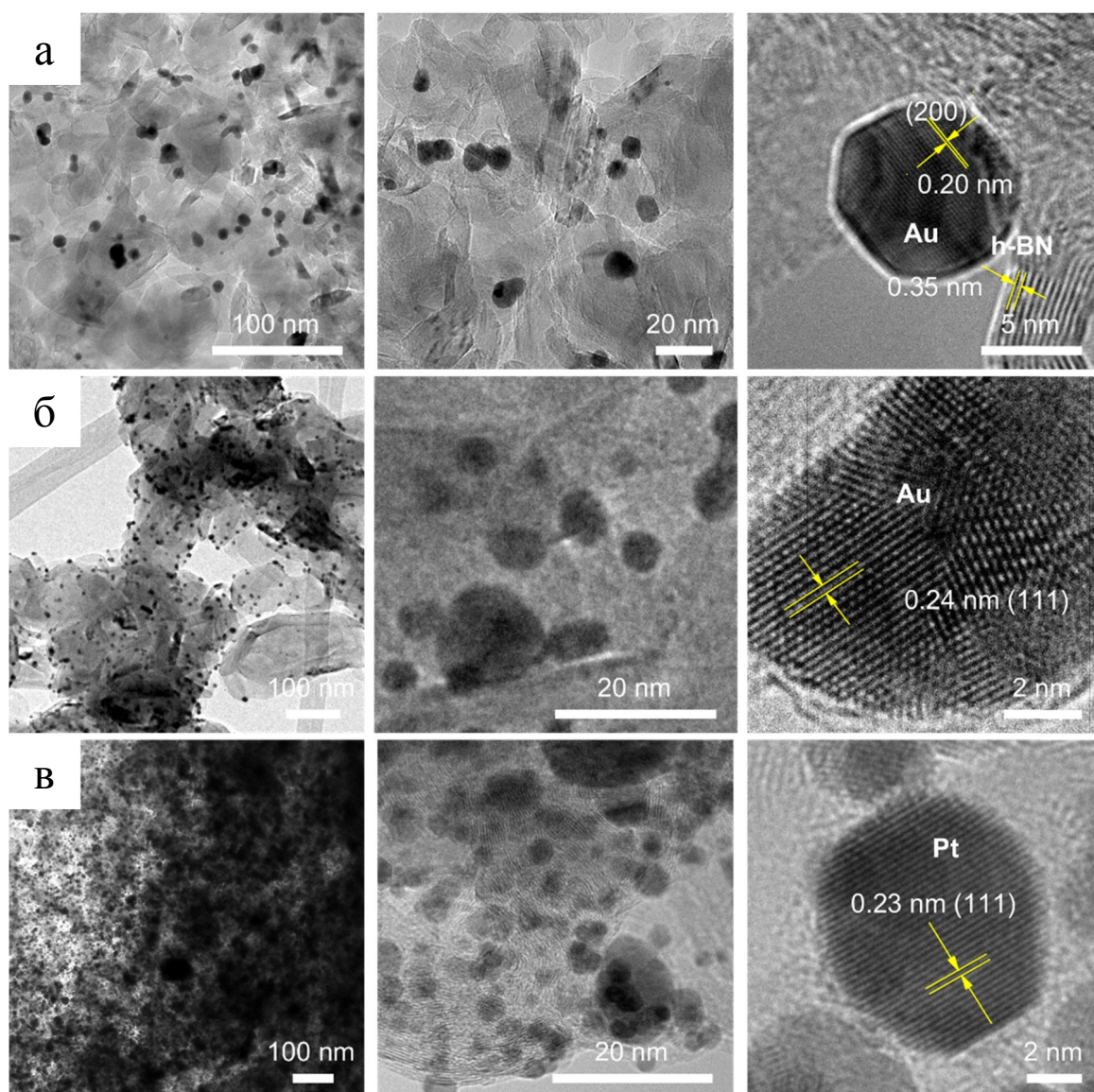
(а, в) Au/h-BN, (д) Pt/h-BN, (б, г) Au/h-BNO_x, е) Pt/h-BNO_x
Рисунок 23 – СЭМ изображения гетерогенных наночастиц

3.3.2 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии

Изображения, полученные методом ПЭМ, свидетельствуют о «пластинчатой» структуре нитрида бора. Размер пластинок колеблется от 20 до 50 нм (рис. 24 и 25). Темный контраст соответствует металлическим наночастицам. Хорошо видно сферичность металлических наночастиц и их равномерное распределение по поверхности нитрида бора. Размер наночастиц золота меняется в зависимости от вида носителя: на исходном нитриде бора средний размер золотых наночастиц составляет от 3 до 10 нм для концентрации

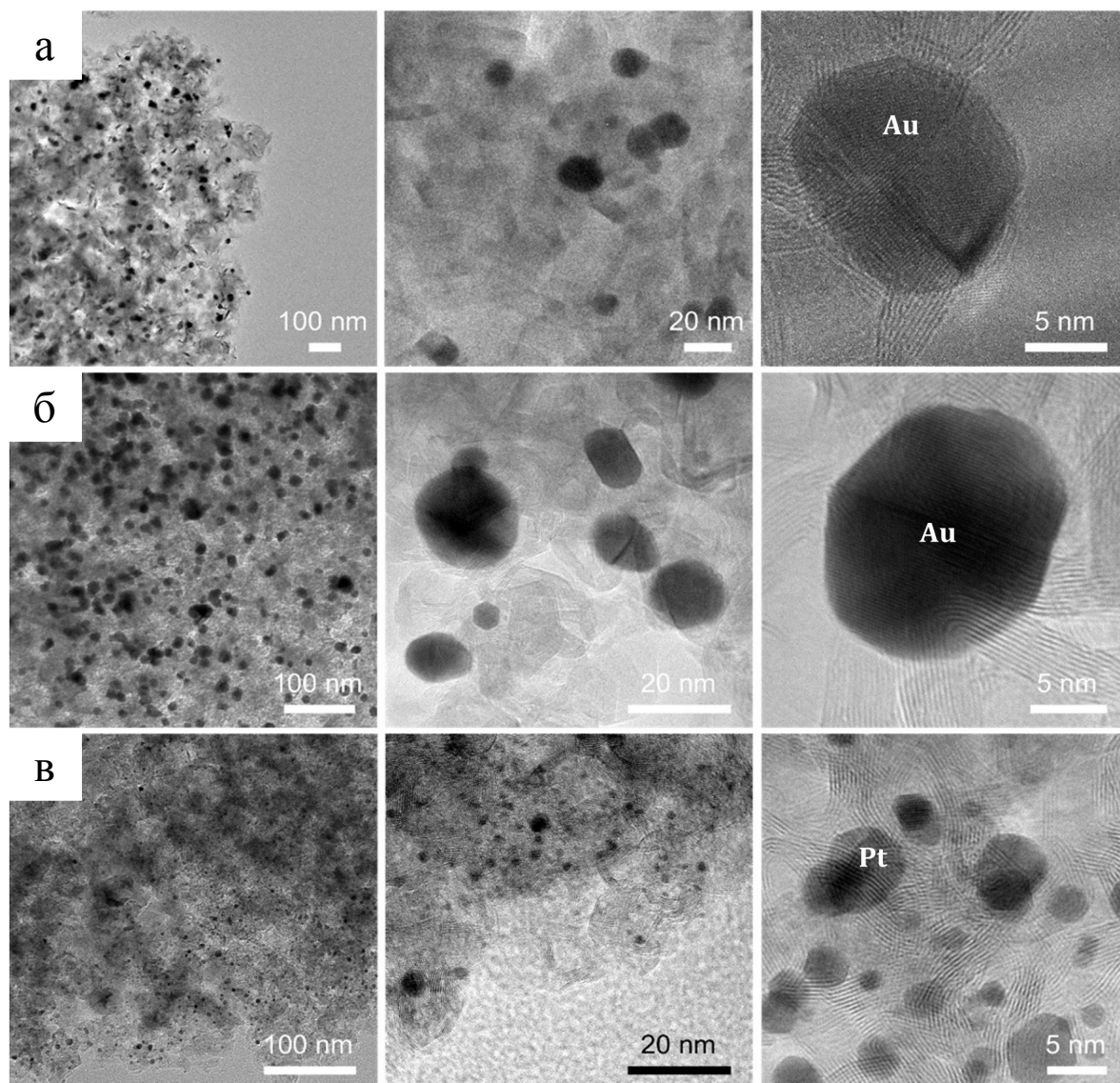
металла 4 мас. % и от 4 до 15 нм для концентрации металла 8 мас. % против 6–20 нм для концентрации металла 4 мас. % и 5–20 нм для концентрации металла 8 мас. % на поверхности модифицированного нитрида бора. Размер наночастиц платины составляет 2–6 нм для исходного нитрида бора и 1–8 нм для модифицированного нитрида бора для 4 мас. % платины.

С помощью ПЭМ высокого разрешения методом анализа межплоскостных расстояний было определено межплоскостное расстояние полученных наночастиц (рис 24). Полученные значения межплоскостных расстояний составляют 0,20 нм (200), 0,24 нм (111) для золота, 0,23 нм (111) для платины и 0,35 нм (111) для нитрида бора и согласуются с данными кристаллографической базы данных ICDD: карточка 00–001–1172 для золота, 00–001–1190 для платины, 85–1068 для нитрида бора.



(а) 4 мас. % Au, (б) 8 мас. % Au, (в) 4 мас. % Pt
Рисунок 24 – ПЭМ и ПЭМВР изображения Au/h-BN и Pt/h-BN

Распределение частиц по размерам показано на рисунке 26. Распределение наночастиц построено путем анализа ПЭМ изображений методом секущих. Набор данных был получен из анализа 2 – 3 изображений и 320 – 550 наночастиц для каждой композиции гетерогенных наночастиц. Для визуализации результатов был выбран метод ядерной оценки плотности (ЯОП) из свободнораспространяемой библиотеки визуализации данных Seaborn [105].



(а) 4 мас. % Au, (б) 8 мас. % Au, (в) 4 мас. % Pt

Рисунок 25 – ПЭМ и ПЭМВР изображения Au/h-BNOx и Pt/h-BNOx

Из рисунка 26 видно, что распределение наночастиц металлов по размерам различается в зависимости от выбранной системы. В системах на основе золота максимальное значение размера частиц составляет 6,7 нм (4 мас. %) и 8,9 нм (8 мас. %) для исходного нитрида бора, и 13,76 нм (4 мас. %) и 13,2 (8 мас. %) для модифицированного нитрида бора. В случае большей загрузки золота распределение размеров наночастиц близко к нормальному: от 3 до 18 нм для наночастиц на исходном нитриде бора и от 3 до 31 нм на модифицированном.

Уменьшение загрузки по золоту ведет к уменьшению размеров наночастиц металла на исходном нитриде бора (2 – 14 нм). Система на основе платины напротив, показывает сильную асимметричность ЯОП в сторону меньших размеров металлических частиц. Средний размер составляет 3,78 нм для исходного нитрида бора и 3,1 нм для модифицированного, а разброс по размерам варьируется от 0,65 нм до 18,41 нм для исходного и от 0,62 нм до 7,47 нм для модифицированного нитрида бора.

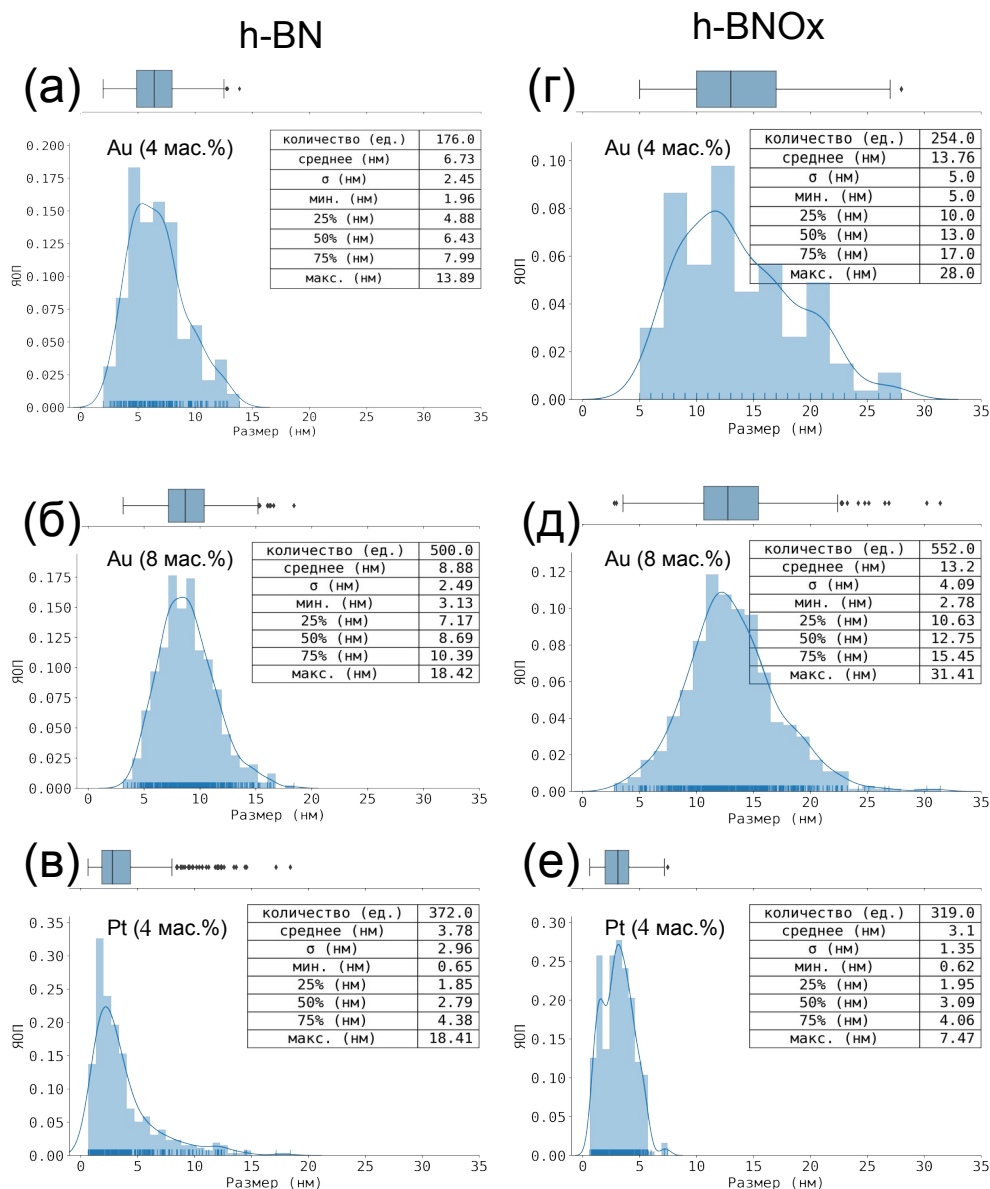


Рисунок 26 – Ядерная оценка плотности Au (а,б,г,д) и Pt (в,е) по размерам в гетерогенных наночастицах Au/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BNOx, и Pt/h-BNOx

3.3.3 Исследование методом рентгенофазового анализа, ИК- и КР спектроскопии

ИК спектры исходного нитрида бора и модифицированного на воздухе представлены на рисунке 27а. Анализ спектров показывает две главные особенности: широкие пики в диапазоне $781 - 808 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей вне плоскости B-N-B (режим R), а $1358 - 1379 \text{ см}^{-1}$ колебаниям внутри плоскости B-N или растягивающим вибрациям связей (режим LO) [106]. Авторы показывают, что в высокочистом кристаллическом нитриде бора, растягивание связей в тангенсальном направлении относительно плоскости B-N может привести к образованию дополнительных адсорбционных связей (Т) в диапазоне $1530 - 1545 \text{ см}^{-1}$. В текущем исследовании пики LO и Т расширены и перекрываются. В спектрах исходного нитрида бора не наблюдается характерных пиков связей с кислородом или гидроксильным радикалом, что указывает на эффективность высокотемпературной очистки в вакууме. После отжига на воздухе в спектре появляются характерные пики окисленного нитрида бора ($500 - 700 \text{ см}^{-1}$), а также пики связи с гидроксильным радикалом на 3250 см^{-1} .

ИК спектрограммы нитрида бора двух видов с нанесенными металлами показаны на рисунке 27б. Все спектры демонстрируют повышенное поглощение ИК излучения справа от основных пиков h-BN благодаря наличию связей BO_x , образовавшихся после высокотемпературного окисления на воздухе или гидролиза в процессе осаждения наночастиц металлов.

На рисунке 27г показаны рентгенограммы исследуемых образцов катализаторов в сравнении с исходным и модифицированным нитридом бора. Съемка рентгенограмм проходила в диапазоне 2θ от $20 - 100^\circ$. Были идентифицированные характерные пики для металлической фазы Au (ICDD № 00-001-1172; параметр решетки $a = 4,07 \text{ \AA}$), металлической фазы Pt (ICDD № 00-001-1190; параметр решетки $a = 3,91 \text{ \AA}$), гексагональной фазы (110) нитрида бора

(ICDD № 85–1068, параметр $d = 2,17 \text{ \AA}$) и ромбоэдрической фазы (101) нитрида бора (ICDD № 45–1171, $d = 2,12 \text{ \AA}$). Результаты фазового анализа металлических частиц согласуются с результатами, полученными в результате анализа изображений ПЭМ (рисунок 24).

Смесь фаз ромбоэдрического и гексагонального нитрида бора свидетельствует о формировании турбостратной (высокодефектной) наноразмерной структуры [107]. Данный вывод подтверждается ПЭМВР изображениями (рисунок 27д). По данным РФА материалы дефектны и содержат большое количество интерфейсов и краевых дислокаций. Размер отдельно взятых кристаллитов нитрида бора может достигать $1,0 - 1,5 \text{ нм}$. Дифракционный максимум плоскости (001) исходного нитрида бора соответствует межплоскостному расстоянию (d) $3,47 \text{ \AA}$. После отжига нитрида бора на воздухе, дифракционный максимум сдвигается в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния до $3,38 \text{ \AA}$. Обе системы на основе золота, а также система на основе платины на немодифицированном нитриде бора показывают дифракционный максимум плоскости (001) на тех же углах, что и образцы без нанесения металлов: $29,9^\circ$ для h-BN и $30,7^\circ$ для h-BNOx. Все пики широкие. Значение полной ширины на уровне половины высоты (FWHM) составляет от $8,5^\circ$ до 14° , что, согласно методу Дебая – Шеррара, соответствует размеру кристаллитов $\sim 1 \text{ нм}$.

Следует отметить, что наночастицы нитрида бора сильно искривлены. Известно, что увеличение искривления листов графита может привести к увеличению значения FWHM [108]. В платиновой системе на исходном нитриде бора пик, соответствующий плоскости (001), асимметричен и может быть разделен на две составляющие на $30,7^\circ$ и $31,7^\circ$, что может свидетельствовать двух состояниях нитрида бора ($d = 3,28 \text{ \AA}$). Перекрывание различных доменов искривленных листов нитрида бора, может приводить к уширению значения FWHM. Для Au(111)/BN(001) и Pt(111)/BN(001) коэффициент интенсивности

дифракционных пиков снижается от 7,2 до 2,1 для золота и от 0,7 до 0,3 для платины по сравнению с материалом без металлов.

Спектры КРС керамических наночастиц показывают четкие пики на 1362 см^{-1} для исходного нитрида бора и 1374 см^{-1} для модифицированного нитрида бора. Данные пики соответствуют E2 g моде колебаний в гексагональной фазе нитрида бора (аналог пиков G моды в графене). Кристалличность нитрида бора показывает внутренняя вибрация E2 g моды на 1366 см^{-1} [109], а нанокристаллиты тоньше 5 атомных слоев демонстрируют синее смещение равное 4 см^{-1} из-за чуть более коротких фононных мод [110]. Допирование материала часто смещает пик G примерно на 10 см^{-1} [111]. Спектр комбинационного рассеивания света различен для турбостратного и кристаллического нитрида бора: FWHM существенно выше в турбостратном материале [132]. В рамках текущего исследования FWHM составляет 37 см^{-1} для исходного нитрида бора и 30 см^{-1} для модифицированного нитрида бора. Величина для FWHM кристаллического h-BN составляет $\sim 9\text{ см}^{-1}$. Красное смещение E2 g пика модифицированного нитрида бора по отношению к исходному, вероятно связано с интерколяцией кислорода и более слабым взаимодействием базальных плоскостей в турбостратном нитриде бора.

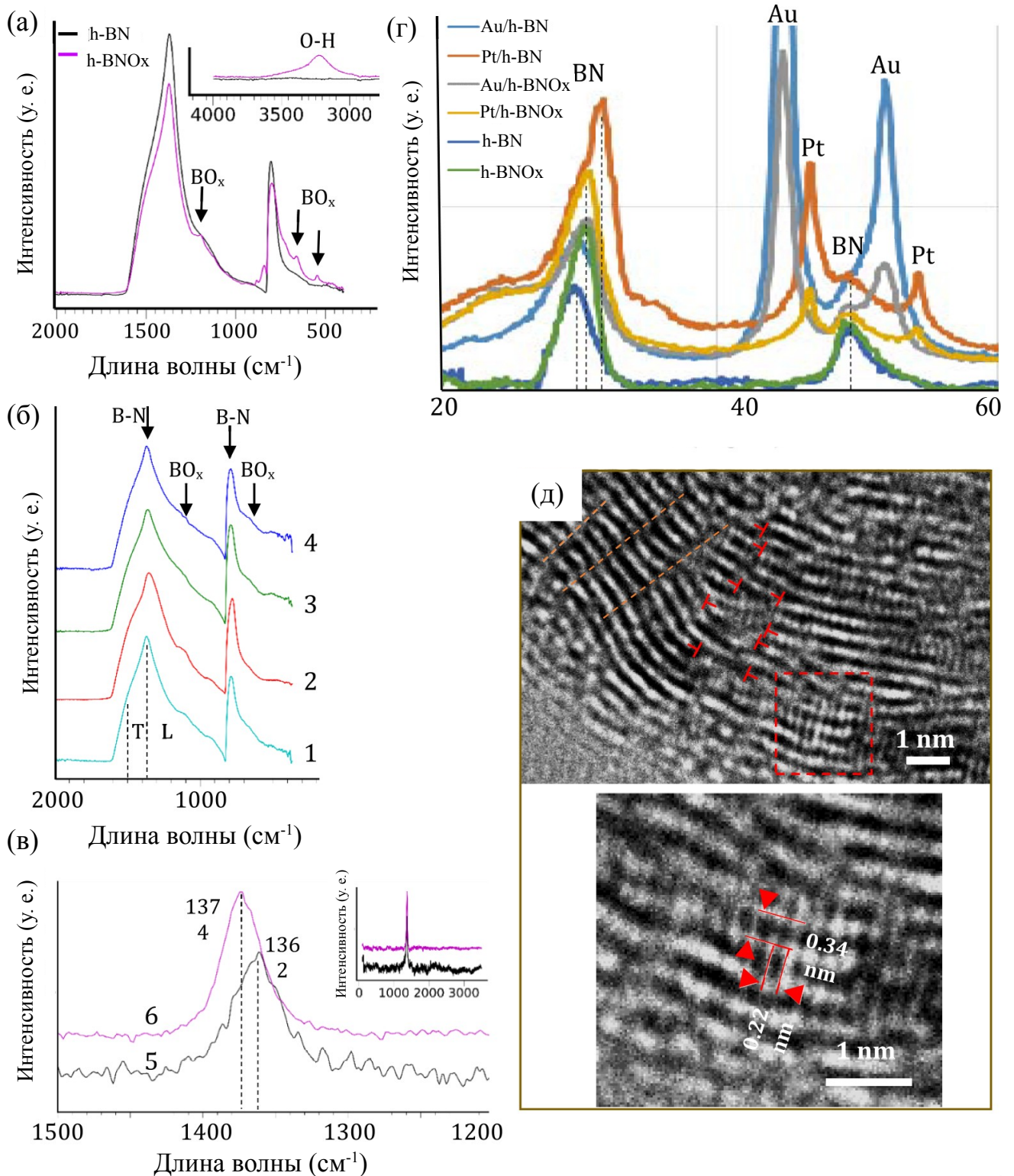


Рисунок 27 – ИК спектры (а,б), РФА рентгенограммы (в) и КР спектры (г). 1 – Au/h-BN, 2 – Au/h-BNO_x, 3 – Pt/h-BN, 4 – Pt/h-BNO_x. Изображения ПЭМ высокого разрешения (д) турбостратного нитрида бора. Края дислокаций и интерфаз изображены символом $\perp$ и пунктиром, соответственно.

3.3.4 Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

На рисунках 28а,б,в и 28ж,з,и представлены РФЭС спектры Au/h-BN и Pt/h-BN соответственно. Поверхность образцов в основном состоит из В и N с небольшими примесями кислорода и углерода. Разложение B1s сигнала образцов содержащих золото и платину показывает сходство относительно окружения бора. B1s сигналы от Au/h-BN (рисунок 28а) и Pt/h-BN (рисунок 28ж) могут быть разложены на компоненты В-N ($BE = 190,6$ эВ) и В-N-О ($BE = 190,0$ эВ). Пики азота всех образцов соответствуют единственному компоненту N-B с энергией связи $398,2$ эВ, что идеально соответствует окружению BN. Анализ РФЭС образцов Au/h-BNO_x (рисунок 28г,д,е) и Pt/h-BNO_x (рисунок 28к,л,м) не показал значимой разницы в элементном составе данных образцов. Сигналы Au4f и Pt4f могут быть разложены на одну компоненту: металлы Au (28в,е) и Pt (28и,м). Следует выделить две ключевые особенности: а) позиции энергии связи относятся к металлическим связям: Au 4f 7/2 $BE = 84,2$ эВ (Au/h-BN) и $BE = 83,8$ эВ (Au/h-BNO_x), Pt 4f 7/2 $BE = 71,9$ эВ (Pt/h-BN) и $BE = 71,65$ эВ (Pt/h-BNO_x); ассиметричная форма пиков характерна для металлов, но не для их оксидов. Это свидетельствует о металлическом состоянии золота и платины на поверхности [112].

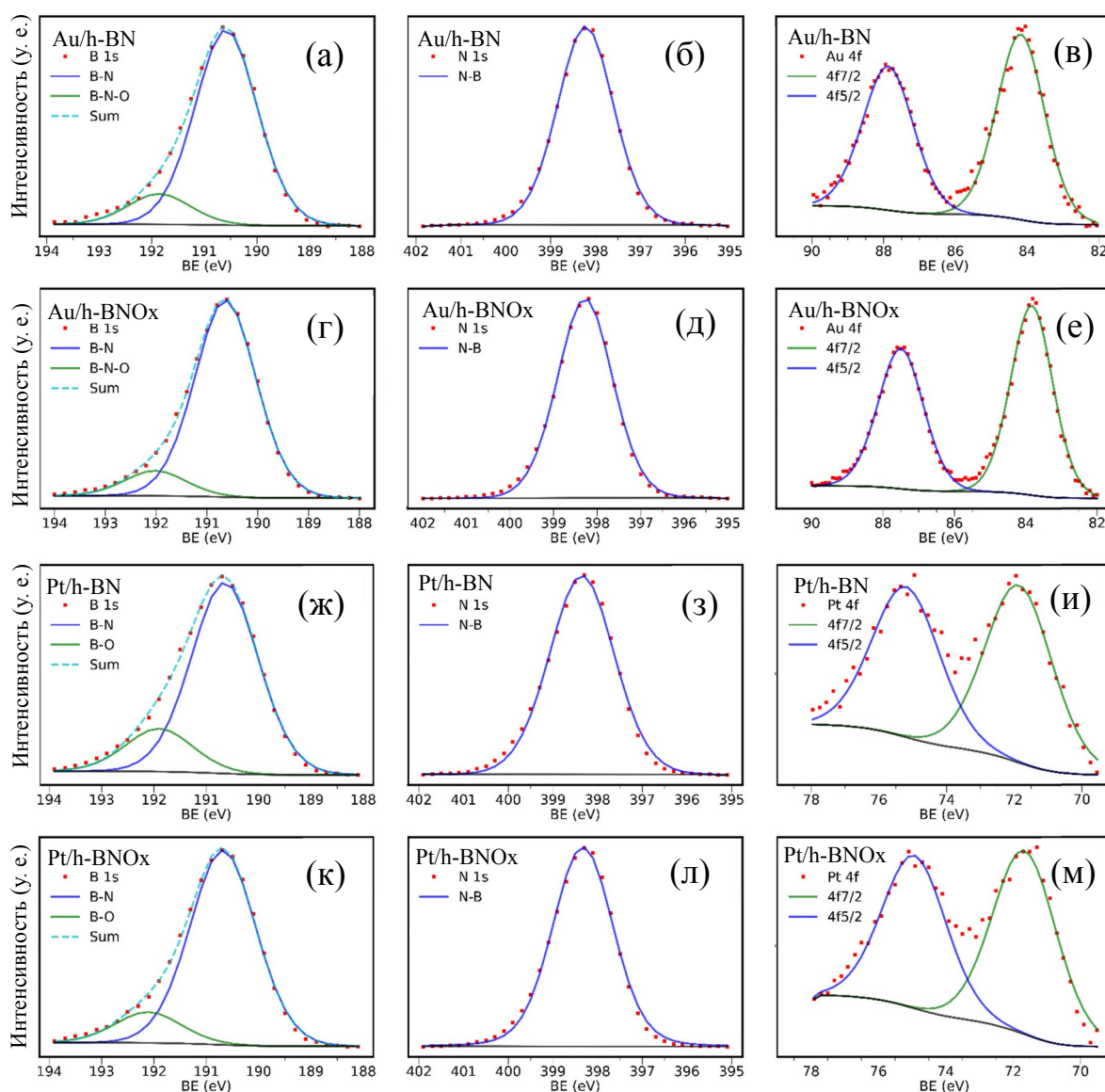


Рисунок 28 – ЭДС спектры образцов Au/h-BN (а-в), Au/h-BNOx (г-е), Pt/h-BN (ж-и) и Pt/h-BNOx (к-м) нанокмполитов и их разложение по B1s (а,г,ж,к), N1s (б,д,з,л), Au4f (в,е) и Pt4f (и,м).

3.3.5 Исследование адсорбции молекул CO₂ на поверхности гетерогенных наночастиц

Во время исследования адсорбции монооксида углерода на ИК спектре характерных вибраций C≡O выявлено не было. Это указывает на отсутствие координационно ненасыщенных катионов носителя (нитрида бора) и металлов (золота и платины). Следует учитывать, что в отличие от монооксида углерода,

который взаимодействует только кислотными центрами (катионами), диоксид углерода взаимодействует с кислотными и основными центрами (кислородными и гидроксильными группами) [7].

На рисунке 29 ИК спектры снятые в диффузионного отражения во время адсорбции CO_2 и последующей его десорбции. Из рисунка видно, что наибольшее количество CO_2 адсорбировалось на предварительно поверхностно модифицированных образцах (рисунок 29в,г) в сравнении с исходными (29а,б). Для золотосодержащих образцов разница составила 100 %, для платиносодержащих 900 %.

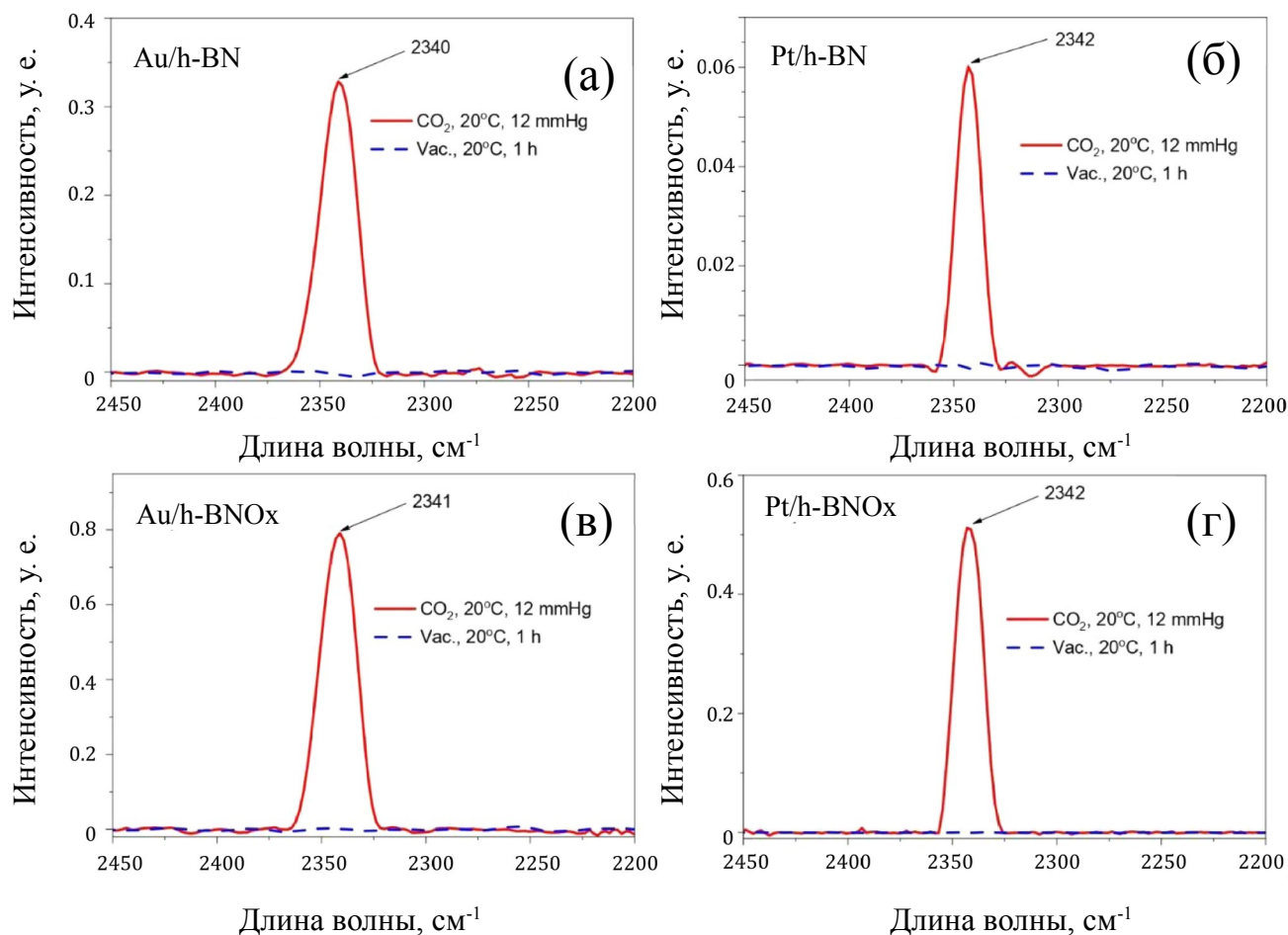


Рисунок 29 – ИК спектры диффузионного отражения образцов Au/h-BN (а), Pt/h-BN (б), Au/h-BNOx (в) и Pt/h-BNOx (г)

При сравнении материалов с разными типами металлов на поверхности можно увидеть, способность золотосодержащих образцов адсорбировать CO_2 превосходит платиносодержащие. Десорбция в вакууме приводит к исчезновению пиков CO_2 .

3.3.6 Исследование каталитических свойств гетерогенных катализаторов систем Au/h-BN, Au/h-BNO_x, Pt/h-BN и Pt/h-BNO_x в реакции окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода

На рисунке 30 представлены концентрационные зависимости окисления CO и гидрирования CO_2 от температуры. Катализаторы на основе платины показали большую каталитическую активность в сравнении с образцами на основе золота. На платиновых катализаторах реакция окисления CO начинается при температуре менее 100 °C, а полная конверсия достигается при 190 °C (рисунок 30в). Следует отметить, что при использовании окисленного BN носителя, температура начала реакции и полной конверсии снижаются. Каталитическая активность гетерогенных наночастиц на основе золота зависит от загрузки металла и предварительного модифицирования поверхности носителя. При низкой загрузке (4 мас. %) золота (рисунок 30а) температура начала реакции составляет 155 °C, а полной конверсии - 300 °C (Au/h-BN) и 350 °C (Au/h-BNO_x). При повышении загрузки металла до 8 мас. % (рисунок 30б) начало реакции сдвигается в сторону больших температур (200 °C), а полная конверсия достигается при 280 °C (Au/h-BNO_x) и 400 °C (Au/h-BN).

Результаты каталитических испытаний гетерогенных наночастиц в реакции гидрирования CO_2 представлены на рисунке 30г и в таблице 10. Основным продуктом реакции гидрирования CO_2 является CO. Следует отметить образование небольшого количества метанола и легких углеводородов, в основном метана, однако селективность по данным продуктам не превышает 5 %. Катализаторы на основе платины намного активнее, чем катализаторы на основе

золота. Разница в каталитической активности объясняется разной природой данных металлов.

Катализаторы с предварительно модифицированной поверхностью носителя показали большую активность в данной реакции. Можно предположить, что наличие поверхностных дефектов в h-BNOx улучшает адсорбцию и активацию газовых компонентов на поверхности катализатора в условиях реакции.

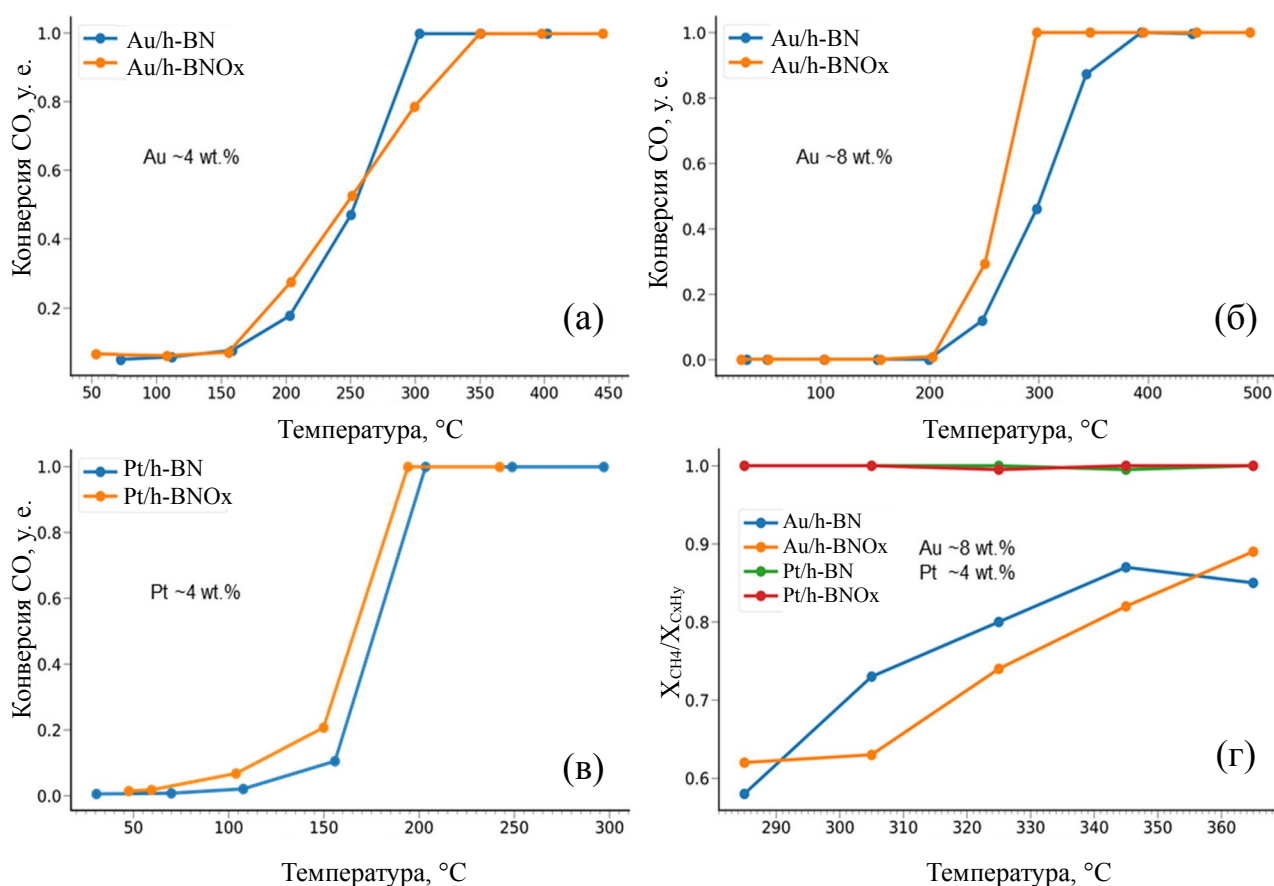


Рисунок 30 –Сравнение каталитической активности систем Au/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BNOx, Pt/h-BNOx в реакциях окисления CO (а-в), гидрирования CO₂ (г); доля метана среди углеводородных продуктов гидрирования CO₂ (г)

Рисунок 31 показывает график Аррениуса скорости формирования CO. Образцы с окисленной подложкой показывают более низкую энергию активации: 66 кДж/моль (Pt/h-BNOx) и 61 кДж/моль (Au/h-BNOx) по сравнению с 86 кДж/моль (Pt/h-BN) и 75 кДж/моль (Au/h-BN). Это может указывать на изменение вклада одного или другого механизма формирования монооксида углерода во

время гидрирования CO_2 . Например, носители h-BN и h-BNOx могут быть либо непосредственно вовлечены в реакцию гидрирования CO_2 или косвенно, изменяя электронное состояние металла посредством взаимодействия с металлом через зону металл-носитель. Согласно результатам каталитических исследований, увеличение активности катализаторов на основе h-BNOx в таких различных по своей природе реакциях гидрирования CO_2 и окисления CO, может быть связано с изменением взаимодействия поверхности катализатора с кислородом или кислородсодержащим молекулами оксидов углерода. Таким образом, использование h-BNOx в качестве носителя для активных металлов, скорее всего, увеличивает количество адсорбционных центров этих молекул или их прочность связи с каталитической системой.

Таблица 10 – Общая скорость гидрирования CO_2 и скорость образования основных продуктов в зависимости от температуры.

Образец	Т. °С	Скорость реакции гидрирования CO_2 , моль $\text{CO}_2 \times \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$			
		CO	$\text{C}_x\text{H}_y (\times 10^{-2})$	$\text{CH}_3\text{OH} (\times 10^{-2})$	Всего
Au/h-BN	285	0,2	0,3	0,0	0,2
	305	0,4	0,4	1,7	0,4
	325	0,6	0,8	2,2	0,6
	345	1,0	1,4	2,7	1,0
	365	1,6	2,0	3,9	1,6
Pt/h-BN	285	1,3	5,8	2,0	1,4
	305	2,6	10,9	2,9	2,7
	325	4,7	20,9	3,5	5,0
	345	8,1	41,3	3,4	8,6
	365	13,6	74,4	3,0	14,3
Au/h-BNOx	285	0,7	0,3	0,0	0,7
	305	1,2	0,6	2,3	1,3
	325	1,8	0,7	3,3	1,8
	345	2,7	1,0	4,7	2,7
	365	3,7	1,6	4,9	3,7
Pt/h-BNOx	285	3,5	6,4	1,9	3,5

	305	5,5	10,9	3,6	5,6
	325	8,7	18,8	4,4	9,0
	345	13,4	30,6	6,2	13,7
	365	20,6	45,7	7,0	21,1

Данные о гидрировании CO_2 в системах Au/h-BN, Pt/h-BN и Au/h-BNOx, Pt/h-BNOx хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии (рисунок 29). Таблица 10 показывает значительное (до 10 раз) увеличение конверсии CO_2 на образцах Au/h-BNOx и Pt/h-BNOx. Из этого следует что образование CO также увеличивается что, очевидно, из-за лучшего адсорбции CO_2 на предварительно окисленном BN. Образование метанола и углеводородов незначительно меняется для исходного и модифицированного BN, поскольку, как известно, метанол образуется из CO во время гидрирования CO_2 , а CO практически не задерживается в этих системах.

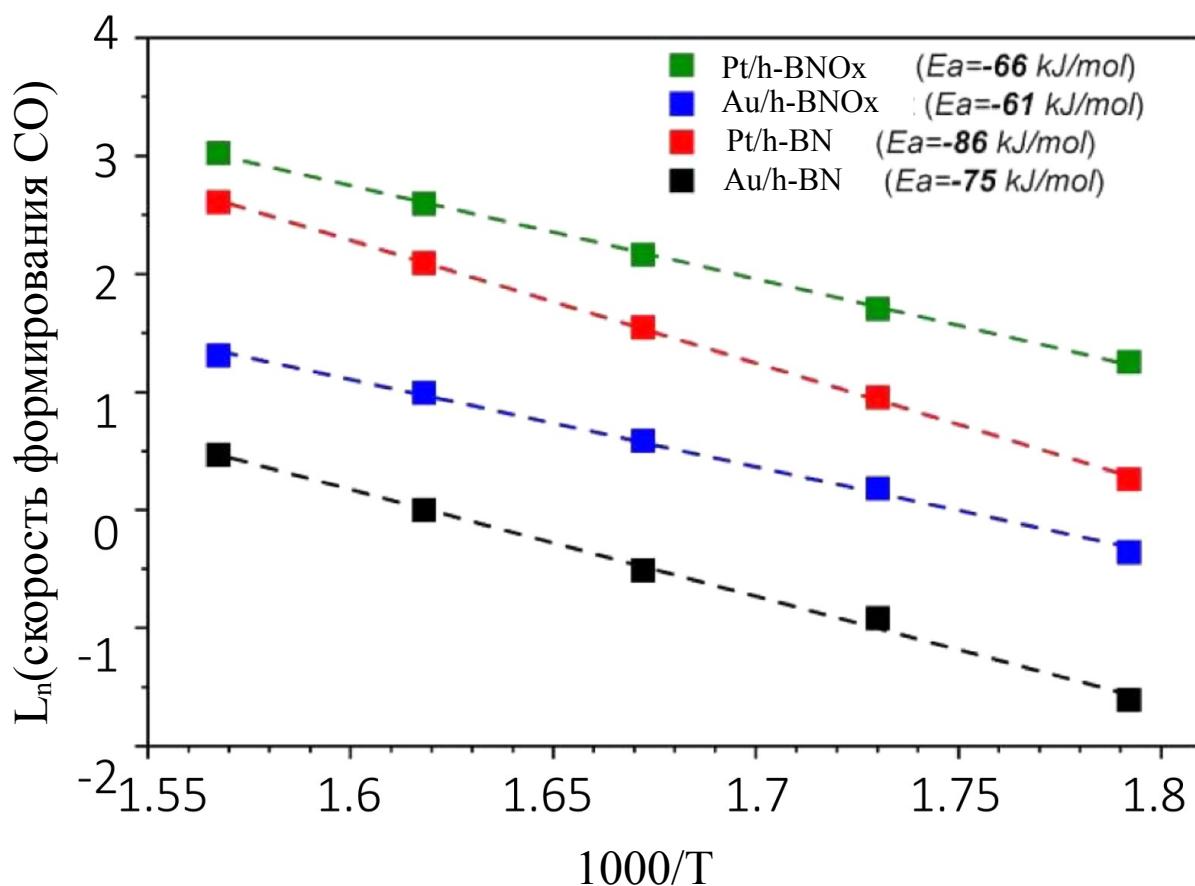


Рисунок 31 – График Аррениуса для реакции гидрирования CO_2

3.3.7 Теоретическое моделирование

Теоретическое моделирование было выполнено к.ф.-м.н. Поповым З. И. В качестве расчетной методики был выбран метод DFT.

Результаты моделирования методом DFT указывают на более сильное взаимодействие металл/керамика в Pt/h-BN, чем в Au/h-BN. Это может объяснить более низкую температуру окисления CO в системе Pt/h-BN. Подложка BN обеспечивает электронами наночастицы Pt, что способствует общему окислению CO. В то же время граница раздела металл/h-BN не оказывает сильного влияния на сорбцию водорода, поскольку барьер диссоциации для молекулы водорода довольно низок. Наноструктуры гексагонального нитрида бора часто содержат различные дефекты, такие как вакансии, атомы внедрения, дислокации; некоторые из них можно увидеть на 27д. Так же атомные дефекты в механически отшелушенном монослое h-BN были замечены методом СПЭМ в работе [135]. Эти дефекты на поверхности катализатора могут вносить значительный вклад во взаимодействие с молекулой адсорбата [113; 114]. В настоящем исследовании использовались подложки h-BN после различных процедур предварительной обработки: вакуумной очистки при 1500 °C и отжига на воздухе при 1100 °C, которые, как считается, приводят к образованию различных структурных дефектов. Известно, что даже при мягком окислении h-BN в O₂ или NO₂ при температурах 400 – 450 °C образуется тонкий слой оксида бора (BO_x) [115]. При дальнейшей обработке в водных растворах часть оксида бора может быть удалена и образуются вакансии бору.

Следует отметить, что, согласно многочисленным теоретическим исследованиям, даже бездефектный h-BN нельзя рассматривать как инертный носитель для атомов Au [20; 117; 118]. Слабое взаимодействие атомов Au с h-BN приводит к увеличению адсорбции и активации адсорбированного O₂ по механизму отталкивания электронов. И хотя бездефектная поверхность h-BN не является хорошим донором электронов для связи Au-O₂, она способствует

переносу электронов от осажденного Au к адсорбированному O₂. При взаимодействии атомов Au с дефектами по азоту и бору, расположенными на границе раздела Au-BN, происходит перенос заряда на атомы Au в случае вакансий по азоту и в обратном направлении в случае вакансий по бору. Избыток положительного или отрицательного заряда на атоме Au может существенно повлиять на его каталитические свойства. Это может объяснить снижение температуры полной конверсии CO на 100 °C, наблюдаемое в образце Au/h-BNOx по сравнению с аналогом Au/h-BN с 8 весовыми процентами Au, несмотря на значительно больший размер частиц Au (13 против 9 нм). Для полноты картины следует отметить, что влага также может играть важную роль в окислении CO, особенно в случае Au/h-BN катализаторов, из-за активации молекулярно адсорбированных O₂ и CO [30; 119].

Вклад различных факторов (размер частиц, химическое состояние и дефектность поверхности подложки) можно увидеть на примере катализаторов на основе Au (рисунок 30а,б). При сравнении гетерогенных наночастиц Au/h-BN можно сделать вывод, что в материалах с 4 мас. % Au конверсия CO начинается на 45 °C и заканчивается на 100 °C раньше из-за эффекта размера частиц (6,7 нм против 9 нм). В наноматериалах Au/h-BN и Au/h-BNOx с 4 мас. % золота средний размер частиц металла и их распределение значительно отличаются (6,7 нм и 14 нм), но оба материала работают одинаково до 50 % конверсии CO. Это говорит о том, что химическое состояние поверхности подложки и/или ее дефектная структура также играют важную роль. Поверхностные дефекты являются дополнительными каталитическими центрами, влияющими на гидрирование CO₂ при образовании CO по карбонатному механизму [120; 121]. Результаты изучения влияния H₂O на окисление CO дополнительно подтверждают эту гипотезу [119].

В катализаторах на основе платины монооксид углерода не связывается с атомами металла при низких температурах (отсутствует эффект отравления CO), что позволяет ему легко адсорбировать молекулу O₂ и образовывать CO₂. Взаимодействие Pt с дефектами BN на границе раздела металл-носитель

способствует адсорбции O_2 и регулирует окисление CO, которое, вероятно, происходит по механизму Элей-Ридаля [122]. Поверхность BN действует как кислота Льюиса для принятия электронов от металла, когда платина сидит на вакансиях по бору, и как основание Льюиса для отдачи электронов когда платина сидит на вакансиях по азоту [146]. Каталитический цикл состоит из адсорбции O_2 , взаимодействия O_2 -CO на границе раздела металл-носитель с образованием пероксидного комплекса и его диссоциации с образованием молекулы CO_2 . Впоследствии активный центр регенерируется за счет взаимодействия адсорбированного атома O с молекулой CO в газовой фазе (рисунок 32).

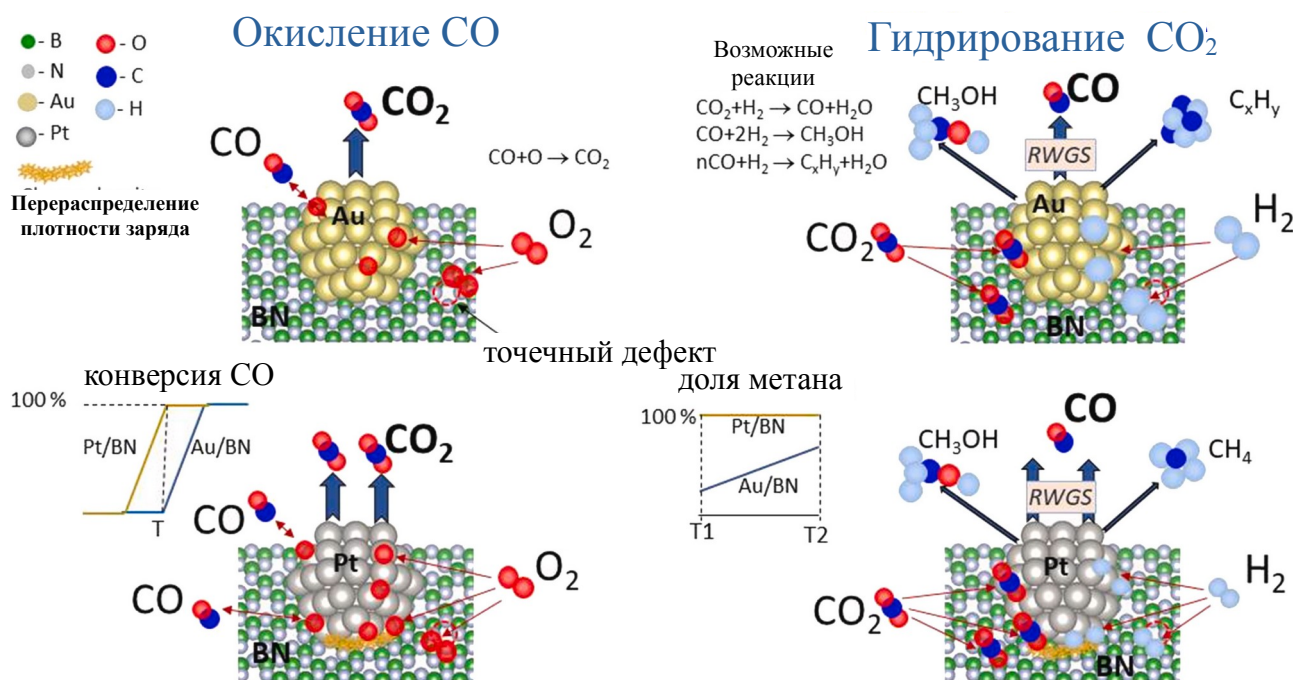


Рисунок 32 – Схема возможных путей реакции

Хотя наночастицы платины на поверхности h-BNOx демонстрируют несколько более высокую каталитическую активность по сравнению с гетерогенными наночастицами Pt/h-BN, разница не столь значительна. При сравнении кинетики окисления CO наноматериалов Au/h-BN и Au/h-BNOx видно, что реакция начинается при одинаковой температуре 200 °C, но затем

кинетические кривые начинают расходиться. В результате конверсия CO на окисленной подложке заканчивается на 100 °C раньше (рисунок 30б).

Результаты DFT моделирования показывают, что дефекты в кристаллической решетке h-BN способствуют усилению взаимодействия носителя с наночастицей металла. В результате изменения электронного состояния металла усиливается адсорбция и активация молекулы кислорода. Таким образом, молекула CO в газовой фазе имеет больше шансов взаимодействовать с кислородом с образованием CO₂.

В процессе гидрирования CO₂ образование метанола и легких углеводородов часто происходит через стадию образования CO (обратная реакция сдвига воды и газа – r-WGSR) [124; 125; 148], которая обычно протекает быстрее, чем стадии образования метанола и легких углеводородов. В последнем случае низкая активность катализатора может быть связана с высокой объемной скоростью потока CO₂ и, соответственно, коротким временем контакта реагентов с катализатором [126; 127]. Обычно гидрогенизация CO₂ сопровождается следующими реакциями:



Измеренные скорости этих реакций представлены в таблице 10. Видно, что катализаторы на основе Pt демонстрируют значительно более высокую активность по сравнению с наноматериалами на основе Au, а общая скорость гидрогенизации CO₂ в основном определяется образованием CO (рисунок 32). Следует отметить, что каталитическая активность образцов Pt/h-BN была аналогична активности катализаторов Ru на пористом носителе BN [154]. Оба катализатора Au/h-BNOx и

Pt/h-BNOx продемонстрировали более высокую каталитическую активность в гидрогенизации CO_2 , чем эти благородные металлы на носителях h-BN. Поскольку основным продуктом реакции для всех исследованных образцов был CO с селективностью более 95%, имеет смысл рассмотреть механизм реакции. Было предложено три основных механизма WGSР на гетерогенных катализаторах: формиатный, карбонильный и карбонатный [128; 129]. Формиатный механизм подразумевает наличие активных центров на поверхности окисленного носителя, где происходит активация молекулы CO_2 с последующим превращением ее в CO через образование формиатного комплекса. Карбонильный механизм можно рассматривать как окислительно-восстановительную реакцию, то есть он предполагает адсорбцию молекулы CO_2 на поверхности металла с окислением металла, образованием карбонильного комплекса, реорганизацией этого комплекса и образованием CO. Впоследствии каталитически активный металл регенерируется водородом. В случае карбонатного механизма CO образуется на дефектах, расположенных на границе раздела металл-носитель [129]. Предполагается, что адсорбция молекулы CO_2 происходит одновременно как на носителе, так и на осажденном металле, после чего образуется карбонатный комплекс, далее происходит его реструктуризация и высвобождение молекулы CO.

Прямое сравнение каталитических систем на основе Au- и Pt- сложно даже при одинаковой загрузке металла, поскольку материалы различаются по размеру и распределению наночастиц, на которые также влияет состояние окисления носителя. Для каждой конкретной системы различные факторы, такие как дисперсия наночастиц, окисленное и дефектное состояние носителя и взаимодействие металла с носителем, должны рассматриваться в синергии. Для реакций окисления CO и гидрирования CO_2 необходимо учитывать адсорбцию CO и O_2 , а также H_2 на поверхностях металлических наночастиц и h-BN носителя. Синтезированные наноматериалы на основе Pt показали высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO и гидрирования CO_2 , их характеристики не

уступают катализаторам Pt/TiO₂, описанным в другой работе [130], и превосходят по активности большинство катализаторов на основе меди, которые часто используются в рассматриваемых процессах [148].

3.3.8 Вывод

1) При одинаковой загрузке металла (4 масс. %) дисперсия наночастиц в катализаторах на основе Pt и Au различна. В материалах на основе Au наблюдается широкое распределение частиц по размерам; размер частиц составляет 2–14 нм (Au/h-BN) и 5–28 нм (Au/h-BNO_x), с максимумами при 6,7 нм и 14 нм, соответственно. В платиновых системах большинство частиц металлической фазы имеют размер менее 6 нм с максимумом при 4 нм (h-BN) и 3 нм (h-BNO_x).

2) Гетерогенные наночастицы с платиной показали высокую каталитическую активность в реакции окисления CO. При использовании частиц Pt/h-BN реакция начинается при температуре ниже 100 °C, а полная конверсия CO достигается при ~ 190 °C. При использовании гетерогенных наночастиц Pt/h-BNO_x каталитическая реакция начинается и завершается при более низких температурах. Активность катализаторов Au при загрузке 4 масс. % проявляется только при 150 °C, а полная конверсия CO наблюдается при 300 °C (Au/h-BN) и 350 °C (Au/h-BNO_x).

3) Катализаторы на основе Pt демонстрируют высокую активность в реакции гидрирования диоксида углерода. Основным продуктом реакции гидрирования CO₂ является монооксид углерода. Значительно более высокая степень конверсии CO₂, наблюдаемая на катализаторах Au и Pt с носителем h-BNO_x. Это связано с лучшей адсорбцией CO₂ на окисленном BN.

4) Результаты DFT моделирования показывают, что дефекты в кристаллической решетке h-BN способствуют усилению взаимодействия носителя с наночастицей металла. В результате изменения электронного состояния металла

усиливается адсорбция и активация молекулы кислорода. Таким образом, молекула CO в газовой фазе имеет больше шансов взаимодействовать с кислородом с образованием CO₂.

5) Результаты исследования показывают, что платиновые гетерогенные наночастицы являются эффективным и универсальным катализатором в реакциях окисления монооксида углерода и гидрирования диоксида углерода. Катализаторы на основе h-BNOx демонстрируют несколько более высокую активность по сравнению с бескислородными аналогами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработаны эффективные катализаторы на основе Ni, Cu, Ag, Pt, и Au на гексагональном нитриде бора в реакциях окисления CO, гидрирования CO₂ и парового риформинга метанола обнаружены следующие явления, имеющие принципиальное значение для понимания нитрида бора как носителя для наночастиц.

1) Установлено, что в процессе синтеза гетерогенных наноматериалов Ag/h-BN, содержание Ag увеличивается в первые 20 мин и, в дальнейшем, не изменяется, тогда как с увеличением времени синтеза размер наночастиц Ag постепенно возрастает. Показано, что каталитическая активность Ag/h-BN в реакции окисления CO зависит от времени синтеза и возрастает в следующей последовательности (минуты) 2 < 60 < 7 < 20. Для образца Ag/h-BN, синтезированного в течение 20 минут, температура начала каталитического окисления CO составляет 100 °C, а полная конверсия наблюдается при 200 °C. Показано, что Ag/h-BN могут использоваться повторно в реакции окисления CO; степень конверсии CO лишь незначительно снижается при последующих каталитических реакциях. Полученные гетерогенные наноматериалы сохраняют каталитическую активность более 50 % после 60 часов испытаний.

2) Выявлены две основные причины снижения каталитической активности наноматериалов Ag/h-BN: снижение в течение первых 18 часов за счет агломерирования наиболее мелких наночастиц Ag размером 1–3 нм и более медленное снижение, связанное с агломерированием более крупных наночастиц. Повышенная каталитическая активность Ag/h-BN, синтезированного в течение 20 минут, объясняется малым размером каталитически активных наночастиц Ag и их максимальной плотностью на поверхности носителя h-BN.

3) Получены гетерогенные наноматериалы (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN с повышенной каталитической активностью в реакциях паровой конверсии метанола и окисления монооксида углерода. Показано, что наночастицы

(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN состоят из наноллистов h-BN размером 10–20 нм, на поверхности которых находятся металлические наночастицы размером 3,0–8,2 нм. Большинство металлических наночастиц сохраняет свой размер менее 10 нм после каталитических испытаний. Реакция парового риформинга метанола протекает согласно реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, начинается при температуре ~ 220 °С и полная конверсия достигается при 320 °С. Наноструктуры (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN обладают высокой стабильностью и селективностью в отношении H₂ в температурном интервале 25–350 °С. Выделение монооксида углерода в процессе паровой конверсии метанола не обнаружено. Установлено, что начальная температура каталитического окисления СО составляет 100 °С, а полная конверсия происходит при 200 °С.

4) Установлено, что при одинаковом содержании металла, равном 4 мас. %, размеры наночастиц Pt и Au на поверхности h-BN отличаются. Наблюдается широкое распределение наночастиц Au по размерам: 2–14 нм (Au/h-BN) и 5–28 нм (Au/h-BNO_x), с максимальным количеством частиц размером 6,7 нм и 14,0 нм соответственно. В системах Pt/h-BN(O_x) большая часть частиц Pt имеют размер менее 6 нм с максимальным количеством при 3 нм (h-BNO_x) и 4 нм (h-BN).

5) Гетерогенные наноструктуры Pt/h-BN(O_x) показали высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода. Каталитическое окисление СО начинается при температуре ниже 100 °С и полная (100%) конверсия достигается при ~190 °С. При использовании наночастиц с окисленной поверхностью носителя (Pt/h-BNO_x), каталитическая реакция начинается и заканчивается при более низких температурах. Активность катализаторов с наночастицами Au при том же содержании, что и Pt, отмечается только при температуре 150 °С, а полная конверсия достигается при 300 °С (BN) и 350 °С (BNO_x).

6) Катализаторы с наночастицами Pt проявляют высокую активность в реакции гидрирования диоксида углерода. Основным продуктом реакции является монооксид углерода, а единственным газообразным углеводородным продуктом

гидрирования CO_2 – метан. Значительно более высокая скорость конверсии CO_2 наблюдается при использовании катализаторов с окисленным носителем h-BN, что объясняется увеличенным количеством адсорбционных центров CO и CO_2 на поверхности носителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шмидт Ф.К. Физико-химические основы катализа / Ф.К. Шмидт. – Иркутск: Иркутский университет, 2014. – 400 с.
2. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials / M. Naguib [и др.] // *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.). – 2014. – Т. 26. – 25th anniversary article. – № 7. – С. 992-1005.
3. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2005. – Т. 102. – № 30. – С. 10451-10453.
4. Mesoporous Layer-by-Layer Ordered Nanohybrids of Layered Double Hydroxide and Layered Metal Oxide: Highly Active Visible Light Photocatalysts with Improved Chemical Stability / J.L. Gunjakar [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. – Mesoporous Layer-by-Layer Ordered Nanohybrids of Layered Double Hydroxide and Layered Metal Oxide. – № 38. – С. 14998-15007.
5. Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals: A Highly Active Non-Noble-Metal Nanohybrid Electrocatalyst for Hydrogen Evolution. / Q. Liu [и др.]. – 2014. – Carbon Nanotubes Decorated with CoP Nanocrystals.
6. Noble metal-metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation / X. Liu [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – Vol. 10. – № 2. – P. 402-434.
7. Iwasa N. New Supported Pd and Pt Alloy Catalysts for Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol / N. Iwasa, N. Takezawa // *Topics in Catalysis*. – 2003. – Vol. 22. – № 3. – P. 215-224.
8. Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts : CALORIMETRY AND THERMAL EFFECTS IN CATALYSIS A Collection of Papers from the Third International Symposium on Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis / G. Postole [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2005. – Vol. 434. – Boron nitride. – № 1. – P. 150-157.
9. Selective oxidative dehydrogenation of propane to propene using boron nitride catalysts / J.T. Grant [et al.] // *Science*. – 2016. – Vol. 354. – № 6319. – P. 1570-1573.
10. Semiconductor/boron nitride composites: Synthesis, properties, and photocatalysis applications / C. Zhou [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 238. – Semiconductor/boron nitride composites. – P. 6-18.
11. Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets / D. Golberg [и др.] // *ACS Nano*. – 2010. – Т. 4. – № 6. – С. 2979-2993.
12. Pakdel A. Nano boron nitride flatland. / A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Т. 43. – № 3. – С. 934-959.

13. Shtansky D.V. Fabrication and application of BN nanoparticles, nanosheets and their nanohybrids / D.V. Shtansky, K.L. Firestein, D.V. Golberg // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – № 37. – P. 17477-17493.
14. Structural analysis and atomic simulation of Ag/BN nanoparticle hybrids obtained by Ag ion implantation / K.L. Firestein [et al.] // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 98. – P. 167-173.
15. Hybridization of Au nanoparticle-loaded TiO₂ with BN nanosheets for efficient solar-driven photocatalysis / Y. Ide [и др.] // *Science & Engineering Faculty*. – 2014.
16. Nanostructured BN–TiO₂ composite with ultra-high photocatalytic activity / B. Singh [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41. – № 20. – P. 11640-11646.
17. Phases and crystallization of encapsulated cobalt nanorods inside BN nanotubes / F.-F. Xu [et al.] // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52. – № 3. – P. 601-606.
18. Defects-enhanced dissociation of H₂ on boron nitride nanotubes / X. Wu [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – T. 124. – № 5. – C. 054706.
19. Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet: A first-principles study / Y.-H. Zhang [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 484. – Effects of dopant and defect on the adsorption of carbon monoxide on graphitic boron nitride sheet. – № 4. – P. 266-270.
20. Gao M. CO oxidation on h-BN supported Au atom / M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – T. 138. – № 3. – C. 034701.
21. Theoretical predictions for hexagonal BN based nanomaterials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / A. Lyalin [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – № 8. – P. 2809-2820.
22. Copper atoms embedded in hexagonal boron nitride as potential catalysts for CO oxidation: a first-principles investigation / X. Liu [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – Copper atoms embedded in hexagonal boron nitride as potential catalysts for CO oxidation. – № 73. – P. 38750-38760.
23. Trovarelli A. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? / A. Trovarelli, J. Llorca // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 7. – Ceria Catalysts at Nanoscale. – № 7. – C. 4716-4735.
24. Nanostructured electrocatalysts with tunable activity and selectivity / H. Mistry [et al.] // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 1. – № 4. – P. 1-14.
25. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over BN-supported Pt catalysts at room temperature / Z. Cao [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – Vol. 578. – P. 105-115.
26. Structural evolution of Ag/BN hybrids via a polyol-assisted fabrication process and their catalytic activity in CO oxidation / A.S. Konopatsky [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – № 22. – P. 6460-6470.

27. (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – New efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation / A.M. Kovalskii [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 395. – P. 125109.
28. Adsorption and Catalytic Activation of the Molecular Oxygen on the Metal Supported h-BN / A. Lyalin [et al.] // *Topics in Catalysis*. – 2014. – Vol. 57. – № 10. – P. 1032-1041.
29. Defect-induced efficient dry reforming of methane over two-dimensional Ni/h-boron nitride nanosheet catalysts / Y. Cao [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 238. – P. 51-60.
30. A first principles study of CO oxidation over gold clusters: The catalytic role of boron nitride support and water / S.-E. Fu [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 471. – A first principles study of CO oxidation over gold clusters. – P. 44-53.
31. Direct Insight into Ethane Oxidative Dehydrogenation over Boron Nitrides / R. Huang [et al.] // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 17. – P. 3293-3297.
32. Tuning dissociation using isoelectronically doped graphene and hexagonal boron nitride: Water and other small molecules / Y.S. Al-Hamdani [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – Т. 144. – Tuning dissociation using isoelectronically doped graphene and hexagonal boron nitride. – № 15. – С. 154706.
33. Гаршин А.П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении: учебник для вузов / А.П. Гаршин. – 2. – Москва: Издательство Юрайт, 2021. – 296 с.
34. Low-dimensional boron nitride nanomaterials / A. Pakdel [et al.] // *Materials Today*. – 2012. – Vol. 15. – № 6. – P. 256-265.
35. Boron Nitride Nanotubes / N.G. Chopra [и др.] // *Science*. – 1995. – Т. 269. – № 5226. – С. 966-967.
36. Xue Y. Electrospun Silk-Boron Nitride Nanofibers with Tunable Structure and Properties / Y. Xue, X. Hu // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 5. – P. 1093.
37. Growth of spherical boron oxynitride nanoparticles with smooth and petalled surfaces during a chemical vapour deposition process / A.M. Kovalskii [et al.] // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18. – № 35. – P. 6689-6699.
38. Scaled Synthesis of Boron Nitride Nanotubes, Nanoribbons, and Nanococoons Using Direct Feedstock Injection into an Extended-Pressure, Inductively-Coupled Thermal Plasma / A. Fathalizadeh [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – Vol. 14. – № 8. – P. 4881-4886.
39. Self-sacrificed template synthesis of ribbon-like hexagonal boron nitride nano-architectures and their improvement on mechanical and thermal properties of PHA polymer / Y. Zhao [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 9006.
40. Synthesis and Characterization of Folate Conjugated Boron Nitride Nanocarriers for Targeted Drug Delivery / E.S. Permyakova [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – № 50. – P. 28096-28105.

41. Effect of BN Nanoparticles Loaded with Doxorubicin on Tumor Cells with Multiple Drug Resistance / I.Y. Zhitnyak [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 38. – P. 32498-32508.
42. Extended UV detection bandwidth: h-BN/Al powder nanocomposites photodetectors sensitive in a middle UV region due to localized surface plasmon resonance effect / I.N. Volkov [et al.] // Europhysics Letters. – 2021. – Vol. 133. – Extended UV detection bandwidth. – № 2. – P. 28002.
43. Polyol Synthesis of Ag/BN Nanohybrids and their Catalytic Stability in CO Oxidation Reaction / A.S. Konopatsky [et al.] // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – № 6. – P. 1691-1698.
44. Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions / A.M. Kovalskii [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – Vol. 303. – P. 120891.
45. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes / D. Pacilé [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – The two-dimensional phase of boron nitride. – № 13. – P. 133107.
46. A Comprehensive Review on the Applications of Boron Nitride Nanomaterials in Membrane Fabrication and Modification / V. Vatanpour [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – T. 60. – № 37. – C. 13391-13424.
47. Hollow spherical and nanosheet-base BN nanoparticles as perspective additives to oil lubricants: Correlation between large-scale friction behavior and in situ TEM compression testing / A.V. Bondarev [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – Hollow spherical and nanosheet-base BN nanoparticles as perspective additives to oil lubricants. – № 6. – P. 6801-6809.
48. Elevated-temperature high-strength h-BN-doped Al2014 and Al7075 composites: Experimental and theoretical insights / S. Corthay [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – Vol. 809. – Elevated-temperature high-strength h-BN-doped Al2014 and Al7075 composites. – P. 140969.
49. An overview of boron nitride based polymer nanocomposites / J. Joy [et al.] // Journal of Polymer Science. – 2020. – Vol. 58. – № 22. – P. 3115-3141.
50. Ihsanullah I. Boron nitride-based materials for water purification: Progress and outlook. / I. Ihsanullah // Chemosphere. – 2021. – T. 263. – C. 127970.
51. Synthesis and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride in electronics manufacturing / J. Bao [et al.] // Electronic Materials Letters. – 2016. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-16.
52. Поленов Ю.В. Е.Е.В. Физико-химические основы нанотехнологий. : Учебники для вузов. Специальная литература / Е.Е.В. Поленов Ю.В. – Лань, 2019.
53. Synthesis of Highly Crystalline sp²-Bonded Boron Nitride Aerogels / M. Rousseas [et al.] // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – № 10. – P. 8540-8546.
54. Дедов Н.В. Способ получения ультрадисперсного нитрида бора / Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.И. Соловьев. – 1997.

55. Шафранов В.Д. Низкотемпературная плазма / В.Д. Шафранов // Большая Российская энциклопедия. – Москва, Россия: Большая российская энциклопедия, 2010.
56. Vertically aligned layers of hexagonal boron nitride: PECVD synthesis from triethylaminoborane and structural features / I.S. Merenkov [и др.] // Journal of Structural Chemistry. – 2017. – Т. 58. – № 5. – С. 1018-1024.
57. Orientation-controlled, low-temperature plasma growth and applications of h-BN nanosheets / I.S. Merenkov [et al.] // Nano Research. – 2019. – Vol. 12. – № 1. – P. 91-99.
58. Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition and Characterization of Boron Nitride Films / S.V. Nguyen [и др.] // Journal of The Electrochemical Society. – 1994. – Т. 141. – № 6. – С. 1633-1638.
59. Low temperature wafer-scale synthesis of hexagonal boron nitride by microwave assisted surface wave plasma chemical vapour deposition / R. Singh [и др.] // AIP Advances. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 035043.
60. Merenkov I.S. X-ray diffraction study of vertically aligned layers of h-BN, obtained by PECVD from borazine and ammonia or helium mixtures / I.S. Merenkov, I. Kasatkin, M. Kosinova // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – Т. 56. – № 6. – С. 1173-1175.
61. Compounds of carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles via in-situ by chemical vapor deposition (CVD) / L.M. Hoyos-Palacio [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – № 6. – P. 5893-5898.
62. Nano-dimensional CeO₂ nanorods for high Ni loading catalysts: H₂ production by autothermal steam reforming of methanol reaction / R. Pérez-Hernández [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15. – Nano-dimensional CeO₂ nanorods for high Ni loading catalysts. – № 30. – P. 12702-12708.
63. Raimondi F. Structural properties of Cu/ZnO/Si methanol reforming catalysts: Influence of the composition of the reactant mixture and of the Cu island size / F. Raimondi, J. Wambach, A. Wokaun // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5. – Structural properties of Cu/ZnO/Si methanol reforming catalysts. – № 18. – P. 4015-4024.
64. Ni₃Cu₂/Al₂O₃ based catalysts for hydrogen production / L.D. Rogatis [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2008. – Vol. 1. – № 4. – P. 501-509.
65. Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol: Effect of the Cu and Ni impregnation on ZrO₂ and their molecular simulation studies / P. López [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol. – № 11. – P. 9018-9027.
66. Effect of the bimetallic Ni/Cu loading on the ZrO₂ support for H₂ production in the autothermal steam reforming of methanol : Special Issue on selected contributions of the 6th International Symposium on Catalysis on Advanced

- Materials, Cancun, Mexico, August 11-15, 2013. / R. Pérez-Hernández [et al.] // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 250. – P. 166-172.
67. Highly porous monolith/TiO₂ supported Cu, Cu-Ni, Ru, and Pt catalysts in methanol steam reforming process for H₂ generation / P. Tahay [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 554. – P. 44-53.
 68. Catalytic Steam Reforming of Methanol to Produce Hydrogen on Supported Metal Catalysts / R. Pérez-Hernández [et al.]. – IntechOpen, 2012.
 69. Services E.& G.T. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) / E.& G.T. Services, E.T.S. Inc, U.S.D. of Energy Google-Books-ID: S9GZDAEACAAJ. – Lulu.com, 2016. – 428 p.
 70. BN/Ag hybrid nanomaterials with petal-like surfaces as catalysts and antibacterial agents / K.L. Firestein [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 250-261.
 71. Ducamp-Sanguesa C. Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape / C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – Vol. 100. – № 2. – P. 272-280.
 72. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio / V.V. Dutoy [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 221. – Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts. – P. 598-609.
 73. Hydrogenation of 2,5-dimethylfuran on hexagonal-boron nitride- and silica-supported platinum catalysts : Special issue in honor of Prof. Martin Schmal / H. Goto [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 548. – P. 122-127.
 74. Active Site Elucidation and Optimization in Pt Co-catalysts for Photocatalytic Hydrogen Production over Titania / Z. Jiang [et al.] // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 22. – P. 4268-4274.
 75. Synthesis of polyol based Ag/Pd nanocomposites for applications in catalysis / J.A. Adekoya [et al.] // *Results in Physics*. – 2014. – Vol. 4. – P. 12-19.
 76. Microwave-assisted polyol method rapid synthesis of high quality and yield Ag nanowires / Z. Yi [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 327. – P. 118-125.
 77. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver / B. Wiley [и др.] // *Chemistry* (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany). – 2005. – T. 11. – Shape-controlled synthesis of metal nanostructures. – № 2. – C. 454-463.
 78. Role of base in the formation of silver nanoparticles synthesized using sodium acrylate as a dual reducing and encapsulating agent / S. Nishimura [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. – № 20. – P. 9335-9343.
 79. Green and easily scalable microwave synthesis of noble metal nanosols (Au, Ag, Cu, Pd) usable as catalysts / M. Blosi [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 38. – № 4. – P. 1401-1409.
 80. Structure and Morphology of Silver Nanoparticles on the (111) Surface of Cerium Oxide / F. Benedetti [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – T. 119. – № 11. – C. 6024-6032.

81. Fujitani T. Mechanism and active sites of the oxidation of CO over Au/TiO₂ / T. Fujitani, I. Nakamura // *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*. – 2011. – T. 50. – № 43. – C. 10144-10147.
82. One-Dimensional Heterostructured Palladium Oxide-Cobalt Oxide Catalyst for the Catalytic Oxidation of Methane / Y. Sun [и др.] // *Chemcatchem*. – 2017. – T. 9. – № 5. – C. 738-745.
83. A Magnetic Particle-Supported Sulfonic Acid Catalyst: Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / N. Koukabi [и др.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2012. – T. 354. – A Magnetic Particle-Supported Sulfonic Acid Catalyst. – № 10. – C. 2001-2008.
84. Mazur T. Heterogeneous Catalysis “On Demand”: Mechanically Controlled Catalytic Activity of a Metal Surface / T. Mazur, S. Lach, B.A. Grzybowski // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – T. 9. – Heterogeneous Catalysis “On Demand”. – № 51. – C. 44264-44269.
85. Özkar S. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis : Proceedings of the Symposium on Surface Science 2008 Festschrift in honor of Professor Şefik Süzer’s 60th birthday / S. Özkar // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 256. – № 5. – P. 1272-1277.
86. Peng G. Ruthenium Dispersion: A Key Parameter for the Stability of Supported Ruthenium Catalysts during Catalytic Supercritical Water Gasification / G. Peng, C. Ludwig, F. Vogel // *Chemcatchem*. – 2016. – T. 8. – Ruthenium Dispersion. – № 1. – C. 139-141.
87. Wang L. The Importance of Catalyst Wettability / L. Wang, F.-S. Xiao // *Chemcatchem*. – 2014. – T. 6. – № 11. – C. 3048-3052.
88. Gélin P. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review / P. Gélin, M. Primet // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2002. – Vol. 39. – Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts. – № 1. – P. 1-37.
89. Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation / A.S. Ivanova [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 97. – № 1. – P. 57-71.
90. Schmal M. Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications / M. Schmal Google-Books-ID: f4QgDQAAQBAJ. – Springer, 2016. – 382 p.
91. Cameron D. Gold’s future role in fuel cell systems : Scientific Advances in Fuel Cell Systems / D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 118. – № 1. – P. 298-303.
92. Monyanon S. Preferential oxidation of carbon monoxide in simulated reformed gas over PtAu/CexZnyO₂ catalysts / S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – № 8. – P. 3234-3242.
93. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide / M. Haruta [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Vol. 115. – № 2. – P. 301-309.

94. Pakhare D. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts / D. Pakhare, J. Spivey // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – № 22. – P. 7813-7837.
95. Metal catalysts supported on biochars: Part I synthesis and characterization / J.L. Santos [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – Vol. 268. – Metal catalysts supported on biochars. – P. 118423.
96. Highly dispersed Ag nanoparticles on modified carbon nanotubes for low-temperature CO oxidation / Y.-M. Dai [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – Vol. 103. – № 1. – P. 221-225.
97. Biabani-Ravandi A. Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide / A. Biabani-Ravandi, M. Rezaei, Z. Fattah // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 219. – P. 124-130.
98. CO Oxidation Catalyzed by Ag Nanoparticles Supported on SnO/CeO₂ / I.A. Khan [et al.] // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2015. – Vol. 26. – P. 695-704.
99. Microwave Synthesis of Bimetallic Nanoalloys and CO Oxidation on Ceria-Supported Nanoalloys / V. Abdelsayed [и др.] // *Chemistry of Materials*. – 2009. – T. 21. – № 13. – C. 2825-2834.
100. Ag-loaded cerium-zirconium solid solution oxide nano-fibrous webs and their catalytic activity for soot and CO oxidation / C. Lee [et al.] // *Fuel*. – 2018. – Vol. 212. – P. 395-404.
101. Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation / L. Yu [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 12. – № 7. – P. 616-620.
102. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis / X.-F. Yang [и др.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46. – Single-Atom Catalysts. – № 8. – C. 1740-1748.
103. Supported Ag Nanoparticles and Clusters for CO Oxidation: Size Effects and Influence of the Silver–Oxygen Interactions / M. Lamothe [и др.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – T. 2. – Supported Ag Nanoparticles and Clusters for CO Oxidation. – № 5. – C. 2909-2920.
104. Adsorption, diffusion, and vibration of oxygen on Ag(110) / T.B. Rawal [и др.] // *Physical Review B*. – 2015. – T. 92. – № 3. – C. 035444.
105. Waskom M.L. seaborn: statistical data visualization / M.L. Waskom // *Journal of Open Source Software*. – 2021. – Vol. 6. – seaborn. – № 60. – P. 3021.
106. Geick R. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride / R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht // *Physical Review*. – 1966. – T. 146. – № 2. – C. 543-547.
107. Crystallography and structural evolution of cubic boron nitride films during bias sputter deposition / D.V. Shtansky [et al.] // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – № 14. – P. 3745-3759.
108. Singh D.K. Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering

- studies / D.K. Singh, P.K. Iyer, P.K. Giri // *Diamond and Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – № 10. – P. 1281-1288.
109. Bergman L. Raman Spectroscopy for Characterization of Hard, Wide-Bandgap Semiconductors: Diamond, GaN, GaAlN, AlN, BN / L. Bergman, R. Nemanich. – 1996. – *Raman Spectroscopy for Characterization of Hard, Wide-Bandgap Semiconductors*.
 110. Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures / R.V. Gorbachev [и др.] // *Small*. – 2011. – Т. 7. – Hunting for Monolayer Boron Nitride. – № 4. – С. 465-468.
 111. Raman fingerprint of charged impurities in graphene / C. Casiraghi [и др.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Т. 91. – № 23. – С. 233108.
 112. Naumkin A.V., Kraut-Vass, Anna., Powell, C. J., Gaarenstroom, Stephen W., National Institute of Standards and Technology (U.S.), NIST X-ray photoelectron spectroscopy database [Электронный ресурс]. – URL: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
 113. Esrafil M.D. The healing of B- or N-vacancy defective BNNTs by using CO molecule: a DFT study / M.D. Esrafil, N. Saeidi, P. Nematollahi // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 40. – The healing of B- or N-vacancy defective BNNTs by using CO molecule. – № 9. – P. 8024-8031.
 114. Understanding the Impact of Defects on Catalytic CO Oxidation of LaFeO₃-Supported Rh, Pd, and Pt Single-Atom Catalysts / L. Zhang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Т. 123. – № 12. – С. 7290-7298.
 115. Structural transformation of h-BN overlayers on Pt(111) in oxidative atmospheres / C. Meng [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – № 16. – P. 11013-11020.
 116. Hollow-Structural Ag/Co₃O₄ Nanocatalyst for CO Oxidation: Interfacial Synergistic Effect / L. Li [и др.] // *ACS Applied Nano Materials*. – 2019. – Т. 2. – Hollow-Structural Ag/Co₃O₄ Nanocatalyst for CO Oxidation. – № 6. – С. 3480-3489.
 117. Gao M. Role of the Support Effects on the Catalytic Activity of Gold Clusters: A Density Functional Theory Study / M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu // *Catalysts*. – 2011. – Vol. 1. – Role of the Support Effects on the Catalytic Activity of Gold Clusters. – № 1. – P. 18-39.
 118. Gao M. Oxygen activation and dissociation on h-BN supported Au atoms / M. Gao, A. Lyalin, T. Taketsugu // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2013. – Vol. 113. – № 4. – P. 443-452.
 119. Tran-Thuy T.-M. Spectroscopic Studies of How Moisture Enhances CO Oxidation over Au/BN at Ambient Temperature / T.-M. Tran-Thuy, C.-C. Chen, S.D. Lin // *ACS Catalysis*. – 2017. – Т. 7. – № 7. – С. 4304-4312.
 120. Defect engineering in Boron Nitride for catalysis / Y. Ding [et al.] // *MRS Communications*. – 2018. – Vol. 8. – № 3. – P. 1236-1243.
 121. Support Effect of the Fe/BN Catalyst on Fischer–Tropsch Performances: Role of the Surface B–O Defect / J. Wu [и др.] // *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research. – 2018. – T. 57. – Support Effect of the Fe/BN Catalyst on Fischer–Tropsch Performances. – № 8. – C. 2805-2810.
122. Weinberg W.H. Eley–Rideal Surface Chemistry: Direct Reactivity of Gas Phase Atomic Hydrogen with Adsorbed Species / W.H. Weinberg // *Accounts of Chemical Research*. – 1996. – T. 29. – Eley–Rideal Surface Chemistry. – № 10. – C. 479-487.
 123. Superoxide and Peroxide Species on CeO₂(111), and Their Oxidation Roles / Y. Zhao [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116. – № 30. – C. 15986-15991.
 124. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons / H. Yang [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – Vol. 7. – № 20. – P. 4580-4598.
 125. Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends / S. Saeidi [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 80. – Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products. – P. 1292-1311.
 126. Kirchner J. Activity and Structural Changes of Fe-based Catalysts during CO₂ Hydrogenation towards CH₄ – A Mini Review / J. Kirchner, Z. Baysal, S. Kureti // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12. – № 4. – P. 981-988.
 127. Saeidi S. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments / S. Saeidi, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2014. – Vol. 5. – P. 66-81.
 128. Spectrokinetic Investigation of Reverse Water-Gas-Shift Reaction Intermediates over a Pt/CeO₂ Catalyst / A. Goguet [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – T. 108. – № 52. – C. 20240-20246.
 129. Ferri D. Probing boundary sites on a Pt/Al₂O₃ model catalyst by CO₂ hydrogenation and in situ ATR-IR spectroscopy of catalytic solid–liquid interfaces / D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – № 12. – P. 2667-2672.
 130. Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study : Special Issue on the XIII International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU-2015) / X. Chen [et al.] // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 281. – Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction. – P. 312-318.
 131. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method : Proceedings of the 7th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures / O.M. Moon [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vols. 464-465. – P. 164-169.
 132. Fabrication and Raman scattering behavior of novel turbostratic BN thin films / B. Zhong [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 151. – P. 130-133.
 133. Synthesis of BCN thin films by nitrogen ion beam assisted pulsed laser deposition from a B₄C target / Z.F. Ying [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – № 8. – P. 1579-1585.

134. Naghash A.R. XRD and XPS Study of Cu–Ni Interactions on Reduced Copper–Nickel–Aluminum Oxide Solid Solution Catalysts / A.R. Naghash, T.H. Etsell, S. Xu // *Chemistry of Materials*. – 2006. – T. 18. – № 10. – C. 2480-2488.
135. Point defects in two-dimensional hexagonal boron nitride: A perspective / J. Zhang [и др.] // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – T. 128. – Point defects in two-dimensional hexagonal boron nitride. – № 10. – C. 100902.
136. Surface Segregation in CuNi Nanoparticle Catalysts During CO₂ Hydrogenation: The Role of CO in the Reactant Mixture / I. Zegkinoglou [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 123. – Surface Segregation in CuNi Nanoparticle Catalysts During CO₂ Hydrogenation. – № 13. – C. 8421-8428.
137. Biesinger M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra / M.C. Biesinger // *Surface and Interface Analysis*. – 2017. – Vol. 49. – Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. – № 13. – P. 1325-1334.
138. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts / J.P. Espinós [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – T. 106. – № 27. – C. 6921-6929.
139. Takahashi K. The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst / K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi // *Applied Catalysis*. – 1982. – Vol. 2. – № 6. – P. 363-366.
140. Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts / C.J. Jiang [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 1993. – Vol. 93. – № 2. – P. 245-255.
141. Breen J.P. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts / J.P. Breen, J.R.H. Ross // *Catalysis Today*. – 1999. – Vol. 51. – Methanol reforming for fuel-cell applications. – № 3. – P. 521-533.
142. Takezawa N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals : Copper, Silver and Gold in Catalysis / N. Takezawa, N. Iwasa // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 36. – Steam reforming and dehydrogenation of methanol. – № 1. – P. 45-56.
143. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming / T. Shishido [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 268. – Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. – № 1. – P. 185-194.
144. Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol: Part 2: Kinetics of methanol decomposition using girdler G66B catalyst / J.C. Amphlett [et al.] // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1985. – Vol. 63. – Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. – № 4. – P. 605-611.

145. Synthetic routes, structure and catalytic activity of Ag/BN nanoparticle hybrids toward CO oxidation reaction / A.S. Konopatsky [и др.] // *Journal of Catalysis*. – 2018. – T. 368. – С. 217-227.
146. Taming interfacial electronic properties of platinum nanoparticles on vacancy-abundant boron nitride nanosheets for enhanced catalysis / W. Zhu [et al.] // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 15291.
147. h-BN Monolayer on the Ni(111) Surface: A Potential Catalyst for Oxidation / A.H.M.A. Wasey [и др.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – T. 5. – h-BN Monolayer on the Ni(111) Surface. – № 21. – С. 10404-10408.
148. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / W. Wang [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – № 7. – P. 3703-3727.
149. Lin S. A Cu(111) supported h-BN nanosheet: a potential low-cost and high-performance catalyst for CO oxidation / S. Lin, J. Huang, X. Gao // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – A Cu(111) supported h-BN nanosheet. – № 34. – P. 22097-22105.
150. Laskowski R. Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces: An ab initio density-functional theory study / R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz // *Physical Review B*. – 2008. – T. 78. – Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces. – № 4. – С. 045409.
151. Hexagonal boron nitride on transition metal surfaces / J. Gómez Díaz [et al.] // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2013. – Vol. 132. – № 4. – P. 1350.
152. Interface Engineering of Earth-Abundant Transition Metals Using Boron Nitride for Selective Electroreduction of CO₂ / G. Hu [и др.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 10. – № 7. – С. 6694-6700.
153. Preobrajenski A.B. Ni 3d –BN π hybridization at the h-BN/Ni (111) interface observed with core-level spectroscopies / A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson // *Physical Review B*. – 2004. – T. 70. – № 16. – С. 165404.
154. Atomic Ru Immobilized on Porous h-BN through Simple Vacuum Filtration for Highly Active and Selective CO₂ Methanation / M. Fan [и др.] // *ACS Catalysis*. – 2019. – T. 9. – № 11. – С. 10077-10086.
155. Preobrajenski A.B. Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111): The role of the transition metal 3d states / A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 582. – Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111). – № 1. – P. 21-30.
156. Interface Engineering of Earth-Abundant Transition Metals Using Boron Nitride for Selective Electroreduction of CO₂ / G. Hu [и др.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – T. 10. – № 7. – С. 6694-6700.
157. Adsorption-induced gap states of h-BN on metal surfaces / A.B. Preobrajenski [и др.] // *Physical Review B*. – 2008. – T. 77. – № 8. – С. 085421.
158. The influence of the support composition and structure (MXZr₁-XO₂- δ) of bimetallic catalysts on the activity in methanol steam reforming / A.A. Lytkina [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – № 1. – P. 198-207.

159. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production / E.Y. Mironova [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – № 8. – P. 3557-3565.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Соглашения № 20-79-10286 от 20.07.2020 г. между Российским научным фондом, руководителем проекта и организацией о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований:

Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/BN

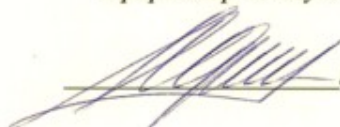
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Волков Илья Николаевич,
Ковальский Андрей Михайлович
Матвеев Андрей Трофимович,
Конопацкий Антон Сергеевич,
Штанский Дмитрий Владимирович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 07-457-2022 ОИС от “ 5” апреля 2022г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р.Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТ

изготовления экспериментальных образцов гибридных наночастиц для проведения каталитических испытаний

Настоящий акт составлен в том, что в соответствии с планом диссертационной работы аспиранта Волкова Ильи Николаевича для проведения каталитических испытаний были изготовлены экспериментальные образцы из наночастиц гексагонального нитрида бора и окисленного гексагонального нитрида бора с нанесёнными наночастицами золота и платины.

Образцы были получены методом пропитки (платина) и полиольного осаждения (золото) металлов на поверхность наночастиц нитрида бора. Поверхность нитрида бора модифицировалась методом окислительного отжига на воздухе при температуре 1100 °С в течение 2 минут. Составы полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы синтезированных композиционных материалов.

№ образца	I51	I52	I53	I54
Состав образца	Au/h-BN	Pt/h-BN	Au/h-BN _{ox}	Pt/h-BN _{ox}

После синтеза были получены образцы четырех типов порошков розового и серого цвета, которые были переданы в «Лабораторию гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах №15» Института органической химии РАН для проведения каталитических испытаний в реакции гидрирования диоксида углерода.

Исполнитель:



И. Н. Волков

Заведующий НИЛ «Неорганические наноматериалы»

НИТУ «МИСиС»

«14» мая 2021 год

д.ф.-м.н.



Д.В. Штанский

ПРИЛОЖЕНИЕ В**АКТ**

передачи экспериментальных образцов композиционных материалов для
проведения каталитических испытаний

г. Москва

25 мая 2021 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» в лице проректора по науке и инновациям Филонова Михаила Рудольфовича, действующего на основании Устава по доверенности №43-04 от 01.02.2021, именуемое в дальнейшем «Заказчик», и Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) в лице заместителя директора Терентьева Александра Олеговича, действующего на основании доверенности, именуемое в дальнейшем «Исполнитель», совместно именуемые – «Стороны», составили настоящий акт о нижеследующем:

Заказчик передает Исполнителю 4 (четыре) экспериментальных образца со следующим номерами: I51, I52, I53, I54 изготовленных согласно «Акту изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов для проведения каталитических испытаний» от 14 мая 2021 года, для проведения каталитических испытаний на гидрирование диоксида углерода. Исполнитель обязуется провести каталитические испытания образцов, а именно реакцию гидрирования диоксида углерода в широком диапазоне температур.

Права и обязанности сторон:

1. Настоящий Акт не налагает на пописавшие его Стороны никаких финансовых обязательств.
2. Настоящий Акт вступает в силу со дня его подписания Сторонами.
3. Настоящий Акт подписан в двух экземплярах, имеющих одинаковую юридическую силу, по одному для каждой из Сторон.

От имени НИТУ «МИСиС»
Проректор по науке и инновациям



От имени ИОХ РАН
Заместитель директора



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директор ИОХ РАН

А.О. Терентьев

«17» июня 2021 г.

АКТ

испытания экспериментальных образцов из каталитически активного материала
в реакции гидрирования диоксида углерода

г. Москва

17 июня 2021 г.

Исследования образцов катализаторов проводили в проточной каталитической установке, оснащенной прямым реактором из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Диаметр реактора составлял 6 мм. Навеску образца массой 42 мг смешивали с 1,2 г кварца фракции 0,1-0,14 мм и загружали в реактор. Перед проведением каталитических испытаний образцы активировали в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 500 °С и выдерживали 60 минут при этой температуре. Затем образец охлаждали в токе водорода до комнатной температуры, устанавливали потоки исходных газов – 7 мл/мин CO₂ и 14 мл/мин H₂ и поднимали давление до 30 атмосфер. Суммарный объемный расход исходной смеси составлял 21 мл/мин. После этого включали нагрев со скоростью 10 °С/мин до температуры проведения эксперимента. Образец выдерживали при температуре эксперимента до достижения равновесия, когда количество и состав продуктов оставались постоянными во времени (не менее 2х часов), затем производили измерения и включали нагрев со скоростью 10 °С/мин до следующей температурной точки. Анализ продуктов катализа проводили хроматографическими методами на приборе КРИСТАЛЛ 5000. Удельную скорость реакции рассчитывали, как:

$$r = \frac{n(CO_2)_{\text{вх}} - n(CO_2)_{\text{кон}}}{m_{\text{кат}}}$$

где $n(CO_2)_{\text{вх}}$ - мольный поток (моль/час) CO_2 на входе в реактор, $n(CO_2)_{\text{кон}}$ - мольный поток (моль/час) CO_2 после реактора, $m_{\text{кат}}$ - масса (кг) катализатора. Конверсию CO_2 рассчитывали следующим образом:

$$K_{CO_2} = 100\% \frac{(G_{\text{нач}} X_{CO_2}^0 - G_{\text{кон}} X_{CO_2})}{G_{\text{нач}} X_{CO_2}^0}$$

где $G_{\text{нач}}$ - поток смеси (л/час) до входа в реактор, $G_{\text{кон}}$ - поток смеси (л/час) продуктов после реактора, $X_{CO_2}^0$ - доля CO_2 в начальном потоке до проведения процесса, X_{CO_2} - доля CO_2 в потоке продуктов после проведения процесса. Селективность образования продуктов, без учета образующейся воды, рассчитывали, как:

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i}$$

где Y_i - доля i-го продукта реакции в конечном потоке после проведения процесса. При этом

$$S_{CO} + S_{HC} + S_{OH} = 100\%$$

где S_{CO} - селективность образования CO , S_{HC} - селективность образования углеводородов C_1 - C_4 , S_{OH} - селективность образования метанола. Долю метана среди углеводородов рассчитывали следующим образом:

$$S = S_{CH_4} / S_{HC}$$

Расчет наблюдаемой энергии активации проводили по следующей методике: зависимость скорости реакции от температуры строили в координатах $\ln(r) - 1/T$, где T - абсолютная температура в градусах Кельвина. Полученную зависимость аппроксимировали прямой. Значение тангенса угла наклона полученной прямой умноженное на газовую постоянную ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) принимается равным наблюдаемой энергии активации.

Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Основным продуктом являлся CO , однако наблюдалось образование небольшого количества углеводородов C_1 - C_4 и метанола. Результаты испытаний показывают перспективность применения испытанных образцов в качестве катализаторов гидрирования CO_2 .

Таблица 1. Результаты экспериментов по гидрированию CO_2 (загрузка образца 42 мг, объемный расход реагентов – 14 мл/мин H_2 и 7 мл/мин CO_2 , давление 30 атмосфер)

Образец	Т, °C	Селективность, %			SCH_4/SHC	Скорость реакции, моль $\text{CO}_2 \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Конверсия CO_2 , %	Энергия активации, кДж/моль
		SCO	SON	SHC				
I-50	285	98,5	0,0	1,5	0,58	0,2	0,05	74
	305	94,4	4,5	1,1	0,73	0,4	0,09	
	325	95,5	3,4	1,2	0,80	0,6	0,15	
	345	96,1	2,6	1,4	0,87	1,0	0,23	
	365	96,4	2,4	1,3	0,85	1,6	0,37	
I-51	285	94,5	1,4	4,1	1,00	1,4	0,32	85
	305	94,9	1,1	4,0	1,00	2,7	0,62	
	325	95,1	0,7	4,2	1,00	5,0	1,13	
	345	94,8	0,4	4,8	1,00	8,6	1,95	
	365	94,6	0,2	5,2	1,00	14,3	3,27	
I-53	285	99,7	0,0	0,3	0,62	0,7	0,17	60
	305	97,7	1,8	0,4	0,63	1,3	0,29	
	325	97,8	1,8	0,4	0,74	1,8	0,41	
	345	97,9	1,7	0,4	0,82	2,7	0,62	
	365	98,3	1,3	0,4	0,89	3,7	0,85	
I-54	285	97,6	0,5	1,8	1,00	3,5	0,72	66
	305	97,4	0,6	1,9	1,00	5,6	1,14	
	325	97,4	0,5	2,1	1,00	9,0	1,82	
	345	97,3	0,5	2,2	1,00	13,7	2,78	
	365	97,5	0,3	2,2	1,00	21,1	4,28	

Председатель комиссии



д.х.н. зав. Лаб №15 В.И. Богдан

Члены комиссии



К.х.н. н.с. А.Е. Коклин

Члены комиссии



К.х.н. н.с. И.И. Мишанин