

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

Волков Илья Николаевич

Разработка перспективных катализаторов
на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2022

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

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. 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.

Актуальность 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 °С в течении 15 часов) и селективностью в отношении CO₂ (отсутствие образования CO) при паровом риформинге метанола в интервале температур 25-350 °С за счет повышенной сорбции CO и его последующего окисления.

Структура и объем диссертации

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

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 электронной 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 оригинальных установок, анализ продуктов реакций осуществлялся методами 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 проводилось теоретическое моделирование методом теории функционала плотности (DFT).

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.

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.

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.

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.

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 поведении 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.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках настоящей диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, в котором представлены основные сведения о гетерогенном катализе и требования к материалам, применяемым в гетерогенном катализе. Показано, что гексагональный нитрид бора является перспективным материалом для использования в качестве носителя в гетерогенных каталитических системах металл/керамика. Отражены основные методы синтеза наночастиц носителя и гетерогенных с наноструктур на их основе. Продемонстрировано, что с применением методов CVD и плазмохимического синтеза, возможно контролировать морфологию и размер синтезируемых наночастиц гексагонального нитрида бора. Рассмотрены каталитические свойства наночастиц переходных металлов: никеля, меди, серебра, платины и золота. Показано, что катализатор на основе меди и никеля проявляет активность в реакции парового риформинга метанола, а наночастицы платины и золота показывают высокую эффективность в реакции гидрирования диоксида углерода. Кроме того, наночастицы всех четырех исследованных систем показывают активность в реакции окисления монооксида углерода. В литературном обзоре рассмотрены основные методы получения частиц этих металлов, а также методы нанесения их на различные носители.

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

Перспективным способом повышения активности 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, при возможном снижении валового содержания активного компонента.

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.

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.

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.

Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

Получение наночастиц h-BN

Синтез BN наноструктур носителя проводился плазмохимическим и CVD методами [1]. В качестве реагентов для синтеза нитрида бора использовались аморфный бор, оксид железа, оксид магния, аммиак и аргон.

Поверхностное окисление наночастиц h-BN

С целью поверхностного модифицирования наночастиц нитрида бора кислородом, разработана методика их контролируемого окисления. 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.

Синтез гетерогенных наночастиц системы $(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN$

Наночастицы $Ni_{0,2}Cu_{0,8}$ на нитриде бора синтезированы методом пропитки. Нитрид бора, полученный CVD методом, сначала суспензировался путем ультразвуковой обработки в дистиллированной воде в течение 120 минут для сепарирования частиц, затем в течение 15 минут в водном растворе нитрата меди и нитрата никеля тем же методом для равномерного распределения солей металлов по объему носителя. Соотношение солей было взято в пересчете на требуемую стехиометрию. Общая загрузка по металлам составляла 20 мас. % по отношению к весу нитрида бора. Затем суспензии выпаривались и высушивались при постоянном перемешивании. Полученный осадок выдерживался в протоке смеси водорода и аргона (20/80 см³/мин соответственно) в течение трех часов при температуре 350 °С для восстановления солей металлов с получением металлических частиц активного компонента.

Синтез гетерогенных наночастиц $Ag/h-BN$

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.

Синтез гетерогенных наночастиц систем Pt/h-BN и Pt/h-BNOx

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 см³/мин) и водорода (20 см³/мин) в течение 3 часов до полного восстановления Pt на поверхности нитрида бора.

Синтез гетерогенных наночастиц систем Au/h-BN и Au/h-BNOx

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.

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 °С. 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).

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 °С с шагом 20 °С. Исследуемые образцы активировались *in-situ* в потоке водорода (50 см³/мин) при температуре 500 °С в течение 60 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры. Исследования проводились в потоке смеси газов: CO₂ (7 см³/мин); H₂ (14 см³/мин) ($GHSV = 30000 \text{ мл} \times \text{Гкат}^{-1} \times \text{ч}^{-1}$) 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 полимер HayeSep R фракции 80/100 меш в качестве наполнителей колонок хроматографа для детектирования CO, CO₂ и углеводородов.

Паровой риформинг метанола

Исследование парового риформинга метанола проводилось при атмосферном давлении с использованием проточного трубчатого реактора из нержавеющей стали. 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 других оксигенатов. Концентрации водорода и метана измерялись с помощью хроматографа Chrome-4, оснащенного детектором теплопроводности, колонкой с цеолитом CaA Zeosorb, с использованием Ar в качестве газа-носителя.

В третьей главе приводятся результаты синтеза и физико-химических исследований гетерогенных нанокатализаторов на основе гексагонального нитрида и переходных металлов Ni, Cu, Ag, Pt, Au.

Исследование гетерогенных наночастиц системы Ni,Cu/h-BN

ИК-спектры синтезированного материала (до и после очистки) показаны на рисунке 1а. 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. 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 -гибридации в BN. На рисунке 1б показана рентгенограмма (1) катализатора ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$), осажденного на наночастицах нитрида бора. На рентгенограмме видны характерные пики от фазы h-BN и сплава $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$. Межплоскостное расстояние (111) ($2,06 \text{ \AA}$) $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ находится как раз между значениями для чистых металлов Cu ($2,08 \text{ \AA}$) и Ni ($2,04 \text{ \AA}$). Результаты ЭДС показали, что атомное соотношение B/N в наночастицах нитрида бора близко к 1:1, а содержание примесей кислорода низкое.

РФЭС показал, что исходная поверхность наноструктур BN состоят в основном из бора и азота, хотя также были обнаружены некоторые следы кислорода (таблица 1).

Таким образом, анализы РФА, ИКС, ЭДС и РФЭС показали, что синтезированный и затем отожженный материал представляет собой наноразмерный порошок с соотношением B/N, близким к стехиометрическому. Этот материал был использован для изготовления гибридных катализаторов ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$)/BN.

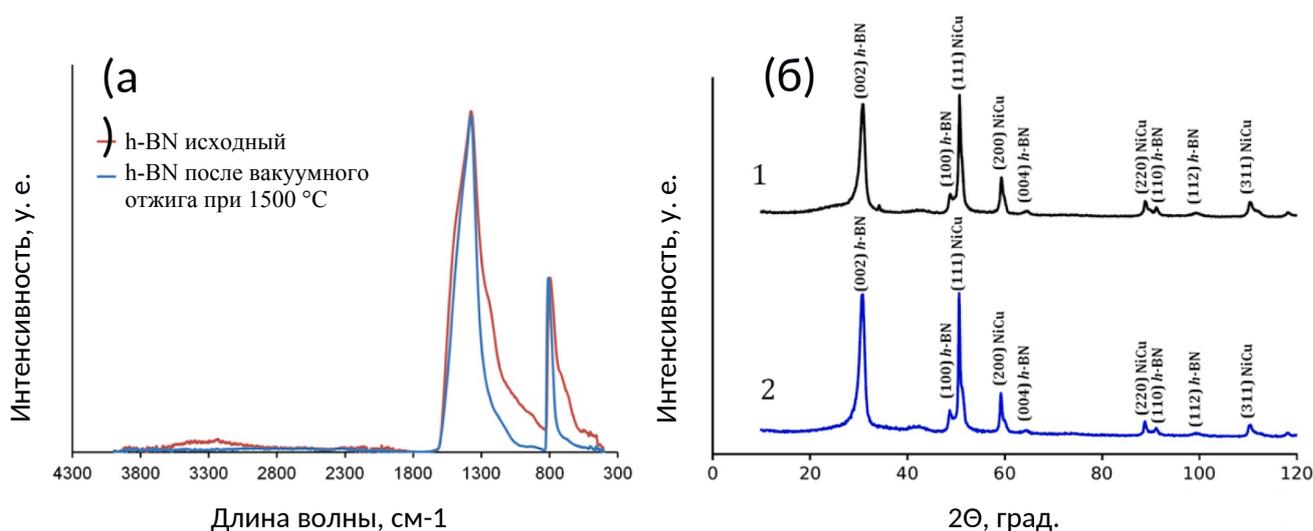


Рисунок 1 – (а) ИК спектр наночастиц нитрида бора перед и после высокотемпературного вакуумного отжига и (б) рентгенограммы РФА гетерогенных наночастиц $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ перед (1) и после (2) каталитических испытаний

Таблица 1 – 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

По данным СЭМ, полученные гетерогенные наночастицы состоят из агломератов наночастиц нитрида бора с равномерно распределенными по их поверхности металлическими наночастицами (рисунок 2а).

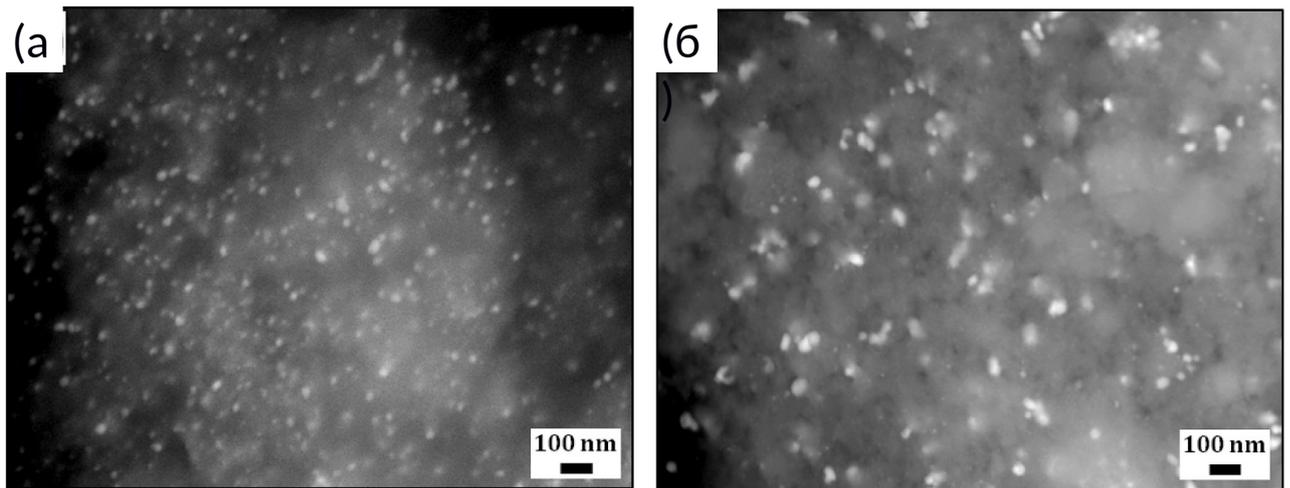


Рисунок 2 – СЭМ изображения гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{h-BN}$ перед (а) и после (б) каталитических испытаний

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 3а). Наночастицы металлической фазы показаны на рисунке 3а,г темными изометричными точками.

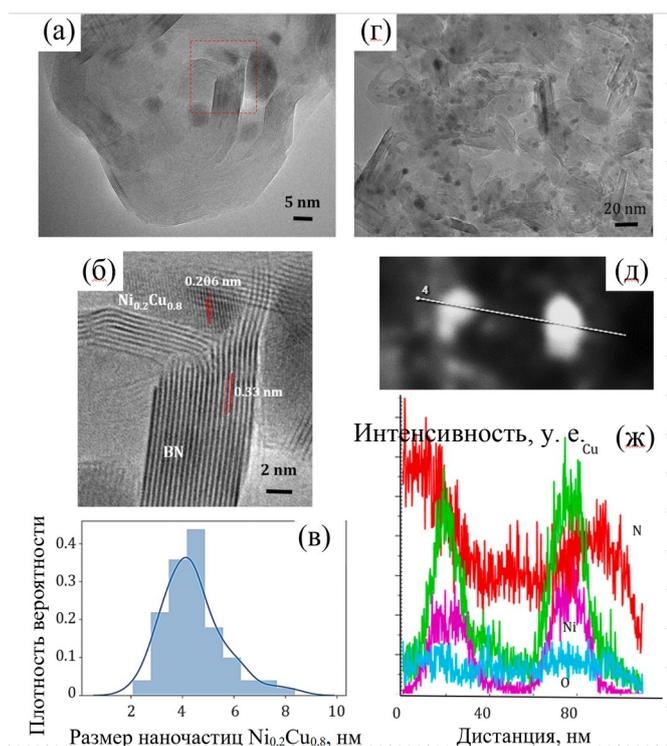


Рисунок 3 – ПЭМ изображения гетерогенных наночастиц состава $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ перед (а, б) и после (г) каталитических испытаний. Распределение наночастиц $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ по размерам (в). СЭМ изображение (д) и соответствующий ЭДС профиль (ж) полученные с металлических наночастиц после каталитических испытаний.

Размер металлических наночастиц до парового риформинга метанола составляет 3-8 нм. На изображении ПЭМВР (рисунок 3б), 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 3в. Большинство металлических наночастиц имеют размер около 4,5 нм, а более 90% из них - менее 6,5 нм. 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 Ni/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. %

Результаты испытаний каталитической активности, предварительно активированных при 350 °С гетерогенных наночастиц (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/BN в реакции окисления СО представлены на рисунке 4.

Температура начала каталитического окисления СО составляет 100 °С, а полная конверсия наблюдается при 200 °С.

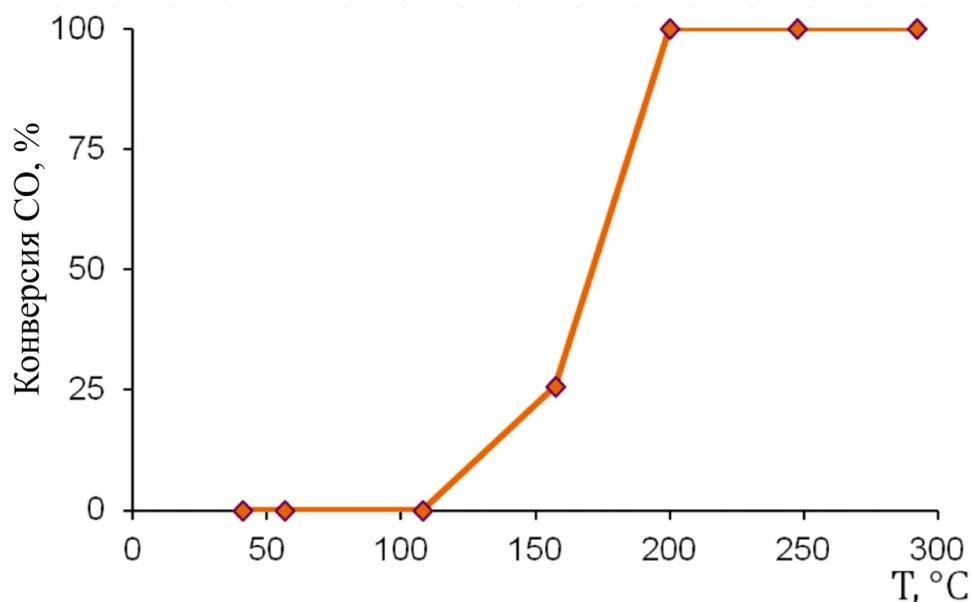


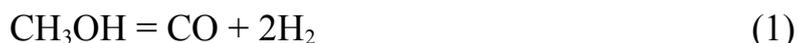
Рисунок 4 – Активность гетерогенных наночастиц состава (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h-BN в реакции окисления СО

На рисунке 5 показана температурная зависимость выхода продуктов реакции парового риформинга метанола при использовании катализатора (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/BN (красная кривая).

Реакция начинается при температуре около 220 °С, а полная конверсия достигается при 320 °С. Полученные гетерогенные наночастицы показывают высокую эффективность в отношении выхода водорода. Катализатор (Ni_{0,2}Cu_{0,8})/BN сохраняет высокую степень выхода H₂ в течение 15 ч при 315 °С, что свидетельствует о его высокой каталитической стабильности (рисунок 5а). Выход диоксида углерода остается низким во всем диапазоне температур вплоть

до полной конверсии метанола (рисунок 5б), а монооксид углерода в продуктах реакции практически не наблюдается (рисунок 5в).

Отсутствие CO при паровом риформинге метанола позволяет предположить, что паровой риформинг протекает по следующей реакции: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$; а выделение водорода происходит через первоначальную реакцию разложения метанола с последующей реакцией сдвига водяного пара:



Высокая активность катализатора ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$)/BN в реакции окисления CO предполагает, что при прохождении реакции 1 и 2 монооксид углерода должен почти мгновенно окисляться. Для дальнейшего подтверждения этого предположения были проведены теоретические расчеты.

Расчеты DFT показали увеличение энергии сорбции CO на гетероструктуре $\text{NiCu}_4/\text{h-BN}$ по сравнению с чистым h-BN за счет перераспределения заряда в слое BN. Образование запрещенных зон вблизи уровня Ферми способствует окислению CO кислородом.

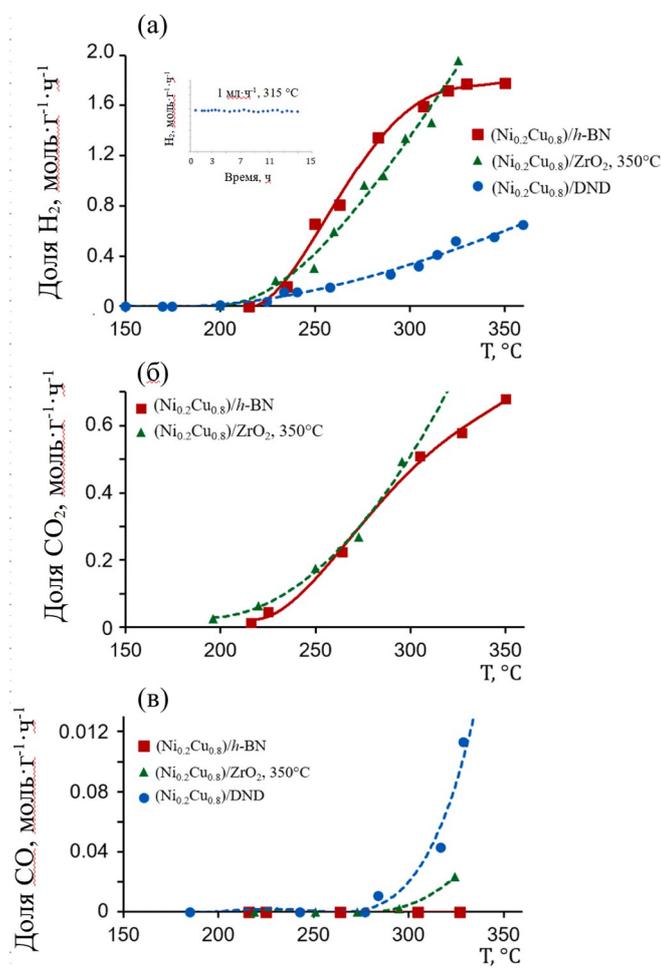


Рисунок 5 –

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.

$(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h\text{-BN}$ - текущее исследование, $(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/ZrO_2, 350^\circ C$ и $(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/DND$

В результате проведенного исследования сделаны следующие выводы:

1. Гетерогенные наночастицы $(Ni_{0,2}Cu_{0,8})/h\text{-BN}$ 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 °С и достигает полной конверсии при 320 °С. $(\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8})/\text{BN}$ демонстрируют высокую каталитическую стабильность и высокую селективность по H_2 во всем диапазоне температур. В продуктах реакции монооксид углерода не обнаруживается. Температура начала каталитического окисления CO составляет 100 °С, а полная конверсия наблюдается при 200 °С.

Исследование гетерогенных наночастиц системы $\text{Ag}/\text{h-BN}$

Влияние длительности синтеза гетерогенных наночастиц на их структуру оценивалось путем анализа ПЭМ изображений с использованием метода секущих. Полученные результаты приведены на рисунке 6.

Как следует из рисунка 6а-г, большинство наночастиц серебра имеют размер 1-10 нм. Во всех образцах межплоскостные расстояния соответствуют Ag (111) 2,359 Å и h-BN (002) 3,333 Å (рисунок 6б-м).. Из рисунков 6а-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 AgNO_3 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 агломерацию и дальнейший рост. Качественное изменение размера частиц металла наблюдаются для образца после 7 минут синтеза (Ag/BN_7), поскольку средний размер наночастиц смещается в сторону больших значений. Аналогичный, но еще более выраженный эффект наблюдается для образцов после 20 (Ag/BN_{20}) и 60 (Ag/BN_{60}) минут синтеза (рисунок 6ж,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 2. Из таблицы 2 видно, что содержание Ag увеличивается по мере увеличения длительности синтеза.

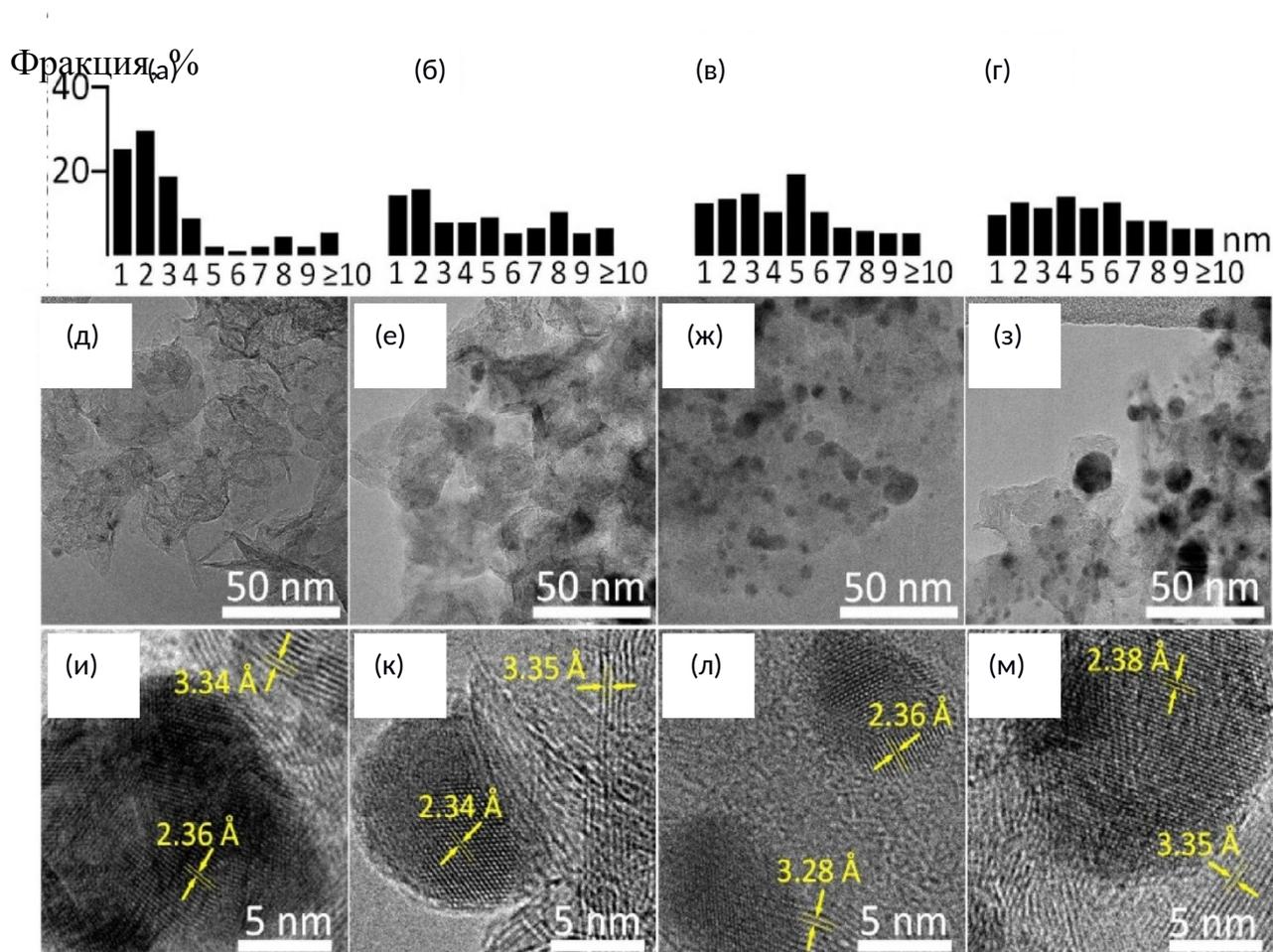


Рисунок 6 – Структура гетерогенных наночастиц системы Ag/h-BN и распределения наночастиц серебра по поверхности нитрида бора в зависимости от длительности синтеза: (а), (д), (и) 2 минуты; (б), (е), (к) 7 минут; (в), (ж), (л) 20 минут; (г), (з), (м) 60 минут

Важно отметить, что изменение содержания Ag носит нелинейный характер. При увеличении времени синтеза от 7 до 20 мин содержание Ag увеличивается почти в 3 раза и далее не претерпевает заметных изменений со временем. 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

агломерация уже сформированных наночастиц, что отражается в изменении распределения по размерам (рисунок 6г).

Таблица 2 – Результаты ИСП-МС анализа исследуемых образцов

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

Химическое состояние полученных гетерогенных наночастиц было исследовано с помощью РФЭС (рисунок 7). Согласно рисунку 7 отношение сигнал/шум резко возрастает от образца после 7 минут синтеза к образцу после 20 минут синтеза и остается практически неизменным в случае 20 и 60 минут, что совместно с результатами ИСП-МС (таблица 2) говорит об увеличении количества металла на поверхности наночастиц.. Это означает, что с увеличением времени синтеза изменений в химическом состоянии серебра не происходит, и металлическое состояние сохраняется.

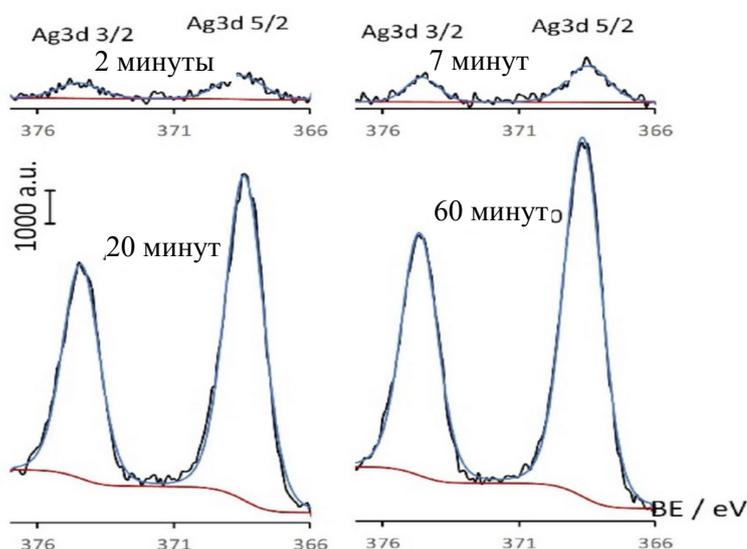


Рисунок 7 – РФЭС спектры гетерогенных наночастиц системы Ag/BN

Результаты испытаний каталитической активности образцов в реакции окисления СО приведены в таблице 3. Как видно из таблицы, максимальная каталитическая активность наблюдается для образца Ag/BN_20. Для этого материала были также проведены тесты на стабильность (рисунок 8б,в). После 3 циклов нагрева до температуры полной конверсии СО образец сохраняет свою активность. При длительной выдержке образца Ag/BN_20 при температуре 200 °С можно увидеть два этапа потери активности, до 18 часов, и после 18 часов.

Таблица 3 – Каталитические свойства гетерогенных наночастиц системы Ag/BN в реакции окисления СО

Образец	2 минуты	7 минут	20 минут	60 минут
Конверсия СО, (%)	18	100	100	100
Температура полной конверсии СО, Т (°С)	300	300	200	345
Температура начала окисления СО, Т (°С)	250	200	100	200

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). Из результатов анализов РФЭС и ИКС следует, что химический состав и состояние материала сохраняется. На рисунке 9 представлены ПЭМ изображения образца Ag/BN_20_стаб и распределение частиц серебра по размерам.

Как следует из рисунка 9а, 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 9 также следует, что происходит процесс агломерации серебра. Можно предположить, что

более мелкие наночастицы более восприимчивы к агломерации. 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 8а). Смещение этого равновесия в сторону меньшего содержания (рисунок 8а Ag/BN_7, Ag/BN_2) или большего размера (рисунок 8а Ag/BN_60) частиц заметно влияет на каталитическую эффективность.

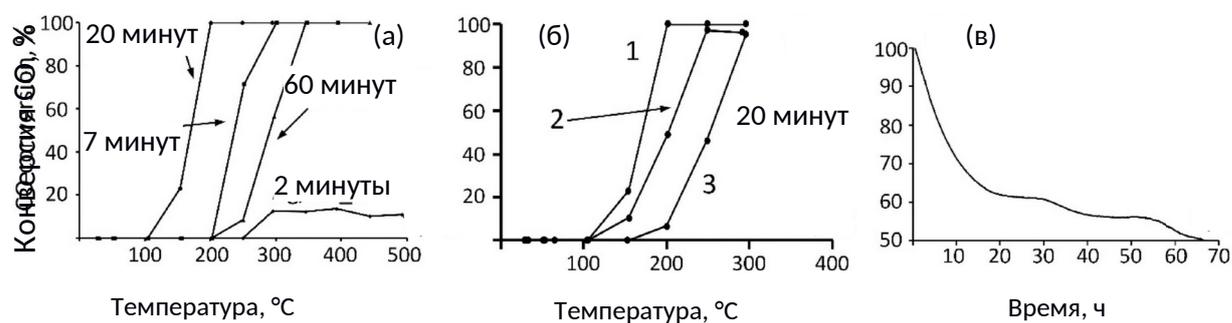


Рисунок 8 – (а) Каталитическая активность синтезированных образцов в реакции окисления CO; (б) циклические испытания стабильности, а также (с) испытания стабильности во времени образца после 20 минут синтеза (с) каталитическая стабильность образца.

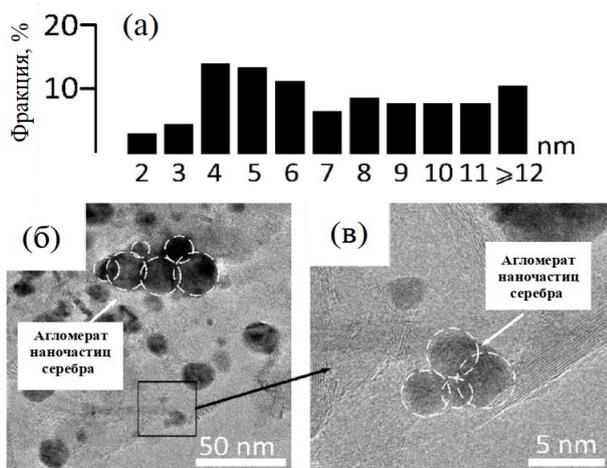


Рисунок 9 – (а) Распределение по размерам наночастиц серебра в образце Ag/BN_20_стаб; (б), (в) микроструктура образца Ag/BN_20_стаб на разных приближениях ПЭМ

Образцы после 7, 20 и 60 минут синтеза, демонстрируют 100% конверсию CO. Результаты каталитических испытаний показывают, что время синтеза значительно влияет на содержание серебра – с увеличением длительности синтеза прежде всего увеличивается 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.

Теоретическое моделирование методом DFT показало, что присутствие молекулы кислорода в области границы раздела металл/керамика является наиболее энергетически благоприятным для адсорбции O₂. Сильный перенос заряда предполагает образование O₂-супероксида в переходном слое. В результате CO может быть непосредственно окислен до CO₂ супероксидом без энергетического барьера.

В результате проведенного исследования сделаны следующие выводы:

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 °С, а полная конверсия завершается при 200 °С.

3. Гетерогенные наночастицы системы Ag/h-BN проявляют высокую стабильность в реакции окисления CO до 300 °С и способность к повторному

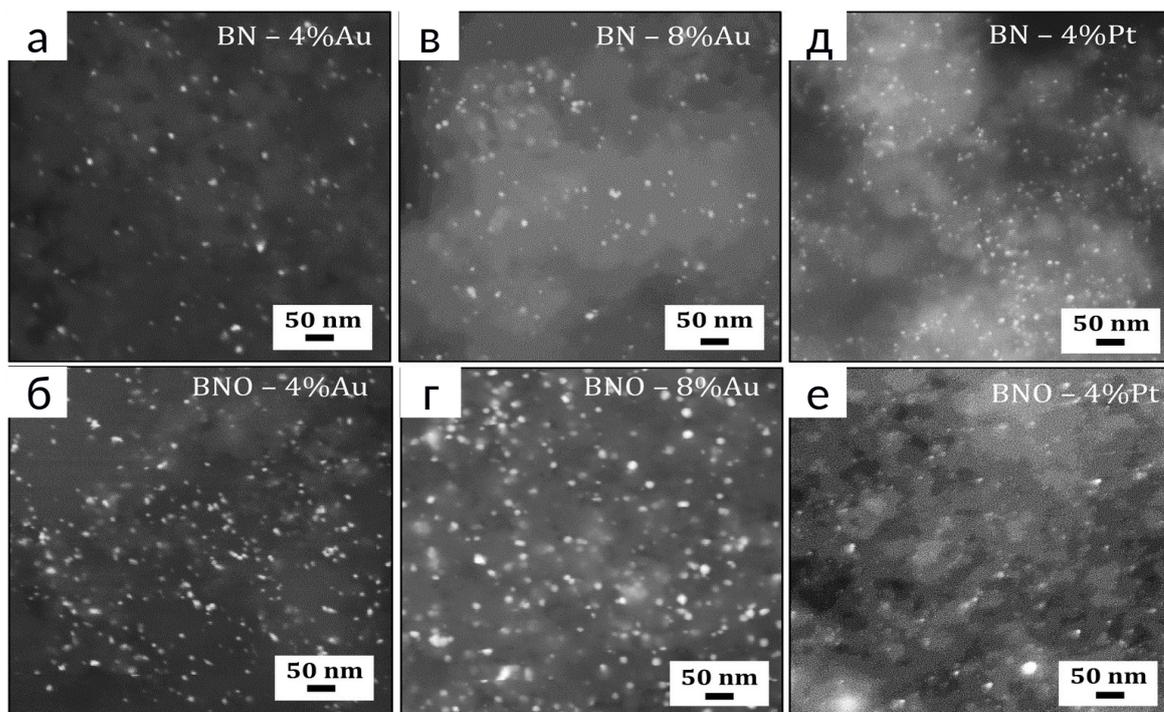
использованию. После 60 часов испытаний материал сохраняет каталитическую активность выше 50%.

4. Выявлены две стадии снижения каталитической активности: (i) быстрое снижение каталитической активности в течение первых 18 ч из-за агломерации наиболее активных (~1-3 нм) серебряных наночастиц и более медленное снижение в результате агломерации 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.

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

СЭМ изображения гетерогенных наночастиц систем Pt/h-BN, Pt/h-BNOx, Au/h-BN, Au/h-BNOx представлены на рисунке 10. Изображения сделаны в режиме фазового контраста. Светлые точки на рисунке отвечают наночастицам металлов, более темные области - нитрида бора. Хорошо видно, что наночастицы металлов равномерно распределены по поверхности керамических наночастиц. Размер большинства частиц не превышает 10 нм.

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 (рисунок 11).



(а, в) Au/h-BN, (д) Pt/h-BN, (б, г) Au/h-BNO_x, е) Pt/h-BNO_x
 Рисунок 10 – СЭМ изображения гетерогенных наночастиц

С помощью ПЭМ высокого разрешения было определено межплоскостное расстояние полученных наночастиц. 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. Полученные результаты согласуются с данными кристаллографической базы данных ICDD: карточка 00–001–1172 для золота, 00–001–1190 для платины, 85–1068 для нитрида бора. 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 ассиметричность ЯОП в сторону меньших размеров металлических частиц. Средний размер составляет 3,78 нм для исходного нитрида бора и 3,10 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.

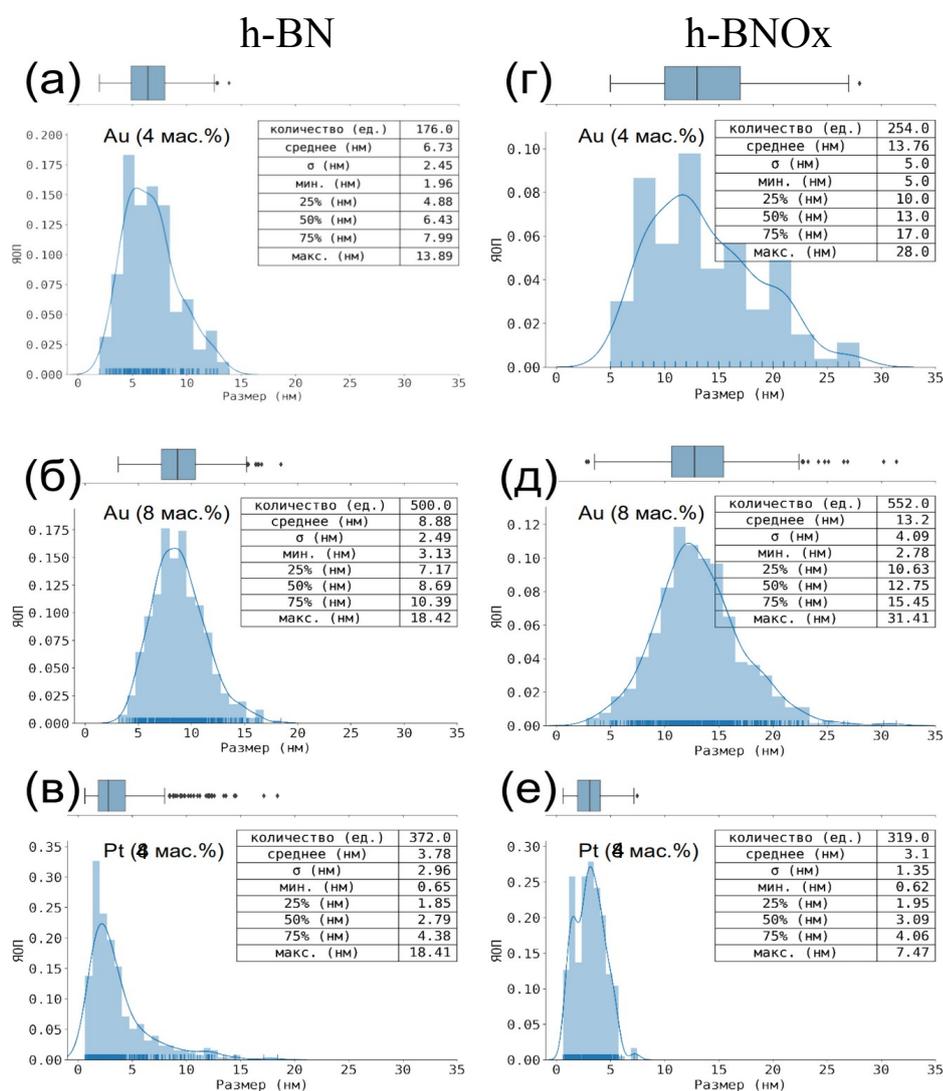


Рисунок 11 – Ядерная оценка плотности Au (а,б,г,д) и Pt (в,е) по размерам в гетерогенных наночастицах систем Au/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BNOx и Pt/h-BNOx

В ИК 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.

Анализ ИК спектрограмм нитрида бора двух видов с нанесенными металлами показал наличие связей BO_x , образовавшихся после высокотемпературного окисления на воздухе или гидролиза в процессе осаждения наночастиц металлов.

Рентгенофазовый анализ синтезированных материалов показал в наночастицах Pt/h-BN, Pt/h-BNO_x, Au/h-BN, Au/h-BNO_x наличие металлической фазы Au, металлической фазы Pt, гексагональной фазы (110) нитрида бора. Результаты фазового анализа металлических частиц согласуются с результатами, полученными при определении межплоскостных расстояний по ПЭМ изображениям. 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 нм. Дифракционный максимум плоскости (001) исходного нитрида бора соответствует межплоскостному расстоянию (d) 3,47 Å. Структурные исследования методами СКРС и ИКС свидетельствуют о турбостратности нитрида бора.

РФЭС показала, что поверхность образцов Au/h-BN, Au/h-BNO_x, Pt/h-BN, Pt/h-BNO_x состоит из бора и азота с небольшой примесью кислорода и углерода.

Во время исследования адсорбции монооксида углерода, характерных вибраций $\text{C}\equiv\text{O}$ на ИК спектре выявлено не было. Это указывает на отсутствие координационно ненасыщенных катионов носителя (нитрида бора) и каталитически активных 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) [4].

На рисунке 3 представлены концентрационные зависимости окисления CO и гидрирования CO₂ 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 °С, а полная конверсия достигается при 190 °С (рисунок 3в). 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 3а) температура начала реакции составляет 155 °С, а полной конверсии - 300 °С (Au/h-BN) и 350 °С (Au/h-BNO_x). При повышении загрузки металла до 8 мас. % (рисунок 3б) начало реакции сдвигается в сторону больших температур (200 °С), а полная конверсия достигается при 280 °С (Au/h-BNO_x) и 400 °С (Au/h-BN).

Результаты каталитических испытаний гетерогенных наночастиц в реакции гидрирования CO₂ представлены на рисунке 3г. Основным продуктом реакции гидрирования CO₂ 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 носителем с предварительно модифицированной поверхностью показали большую активность в данной реакции. Можно предположить, что наличие поверхностных дефектов в h-BNO_x улучшает адсорбцию и активацию газовых компонентов на поверхности катализатора в условиях реакции.

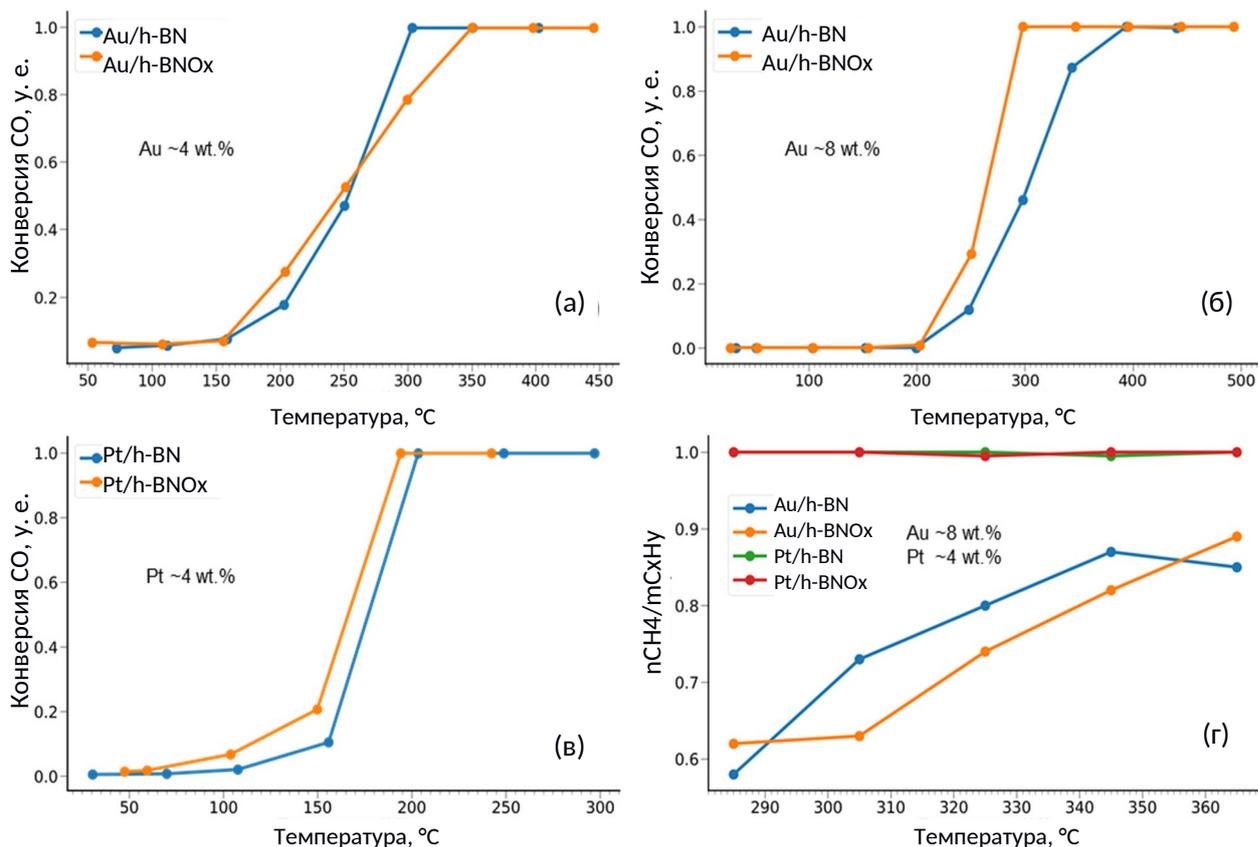


Рисунок 12 – Сравнение каталитической активности систем Au/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BNOx, Pt/h-BNOx в реакциях окисления CO (а-в), гидрирования CO₂ (г); доля метана среди углеводородных продуктов гидрирования CO₂ (г)

Образцы с окисленным носителем демонстрируют 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 CO₂. Например, носители h-BN и h-BNOx могут быть либо непосредственно вовлечены в реакцию гидрирования CO₂, 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 CO₂ и окисления CO, может быть связано с изменением взаимодействия поверхности катализатора с

кислородом или кислородсодержащими молекулами оксидов углерода. Таким образом, использование h-BNOx в качестве носителя для активных металлов, скорее всего, увеличивает количество адсорбционных центров этих молекул или прочность их связи с каталитической системой.

Результаты DFT моделирования показывают, что дефекты в кристаллической решетке h-BN облегчают взаимодействие 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 результате проведенного исследования сделаны следующие выводы:

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-BNOx), 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-BNOx).

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 °С, а полная конверсия CO достигается при ~190 °С. При использовании гетерогенных наночастиц Pt/h-BNOx каталитическая реакция и начинается и завершается при более низких температурах. Активность катализаторов Au при загрузке 4 масс. % проявляется только при 150 °С, а полная конверсия CO наблюдается при 300 °С (Au/h-BN) и 350 °С (Au/h-BNOx).

3) Катализаторы на основе Pt демонстрируют высокую активность в реакции гидрирования диоксида углерода. Основным продуктом реакции

гидрирования CO_2 является монооксид углерода. Значительно более высокая степень конверсии CO_2 , наблюдаемая на катализаторах Au и Pt с носителем h-BNOx. Это связано с лучшей адсорбцией CO_2 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 CO_2 .

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.

Общие выводы

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 $100\text{ }^\circ\text{C}$, а полная конверсия наблюдается при $200\text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что Ag/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 спекания наиболее мелких наночастиц Ag размером 1–3 нм и более медленное снижение, связанное со спеканием 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(Ox) показали высокую каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода. Каталитическое окисление CO начинается при температуре ниже 100 °С и полная (100%) конверсия достигается при ~190 °С. При использовании наночастиц с окисленной поверхностью носителя (Pt/h-BNOx), 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 (BNOx).

6) Катализаторы с наночастицами Pt проявляют высокую активность в реакции гидрирования диоксида углерода. Основным продуктом реакции является монооксид углерода, а единственным углеводородным продуктом гидрирования CO₂ – метан. Значительно более высокая скорость конверсии CO₂ наблюдается при использовании катализаторов с окисленным носителем h-BN, что объясняется увеличенным количеством адсорбционных центров CO и CO₂ на поверхности носителя.

Список использованных источников

1. Growth of spherical boron oxynitride nanoparticles with smooth and petalled surfaces during a chemical vapour deposition process / A. M. Kovalskii, A. T. Matveev, O. I. Lebedev et al. // CrystEngComm. – 2016. – Vol. 18. – № 35. – P. 6689-6699.
2. The influence of the support composition and structure (MXZr1-XO2-δ) of bimetallic catalysts on the activity in methanol steam reforming / A. A. Lytkina, N. V. Orekhova, M. M. Ermilova, A. B. Yaroslavtsev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – № 1. – P. 198-207.
3. Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production / E. Y. Mironova, A. A.

Lytkina, M. M. Ermilova et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – № 8. – P. 3557-3565.

4. 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.