

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

Конопацкий Антон Сергеевич

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

2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук
Штанский Дмитрий Владимирович

Москва – 2026

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Каталитические материалы представляют собой, как правило, многокомпонентные системы, в которых дисперсная активная фаза распределена на носителе, а свойства материала определяются не только природой активного компонента, но и характером его взаимодействия с носителем. Классические оксидные носители (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2), углеродные материалы и цеолиты составляют основу большинства промышленных катализаторов, однако поиск новых носителей с управляемым химическим состоянием поверхности и морфологией остаётся актуальной задачей. Особый интерес представляют слоистые двумерные материалы, сочетающие высокую термическую и химическую стойкость с возможностью контроля дефектной структуры.

Гексагональный нитрид бора (h-BN) – структурный аналог графита, образованный чередующимися атомами бора и азота в sp^2 -гибридизованных слоях, обладающий высокой термической и химической стабильностью. Традиционно h-BN рассматривается как химически инертный материал, выполняющий функцию пассивного носителя. Вместе с тем управление химическим состоянием его поверхности и структуры открывает широкие возможности по установлению взаимодействия с каталитически активными частицами. Так, окисление поверхности h-BN с формированием связей B–O, и соединений оксинитрида BNO, а также введение дефектов (вакансий, пор, краевых участков) и изменение морфологии являются эффективными способами повышения реакционной способности h-BN, которые могут быть использованы для управления структурой и свойствами активной фазы. Установление степени, в которой химическое состояние поверхности и морфология h-BN определяют структуру и свойства каталитической системы, представляет собой важную задачу и требует систематического изучения в процессах окислительного (окисление CO) и восстановительного (гидрирование CO_2) характера.

Цель работы

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

Научная новизна

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

Установлено, что контролируемое окисление поверхности h-BN с формированием В₂О₃ и В–О-содержащих структур изменяет взаимодействие носителя с металлической Ag активной фазой. Оптимальное содержание оксидной фазы позволяет достичь более высокой концентрации наночастиц Ag при сохранении их размера и сформировать новые границы раздела В–О–Ag, на которых обеспечивается адсорбция и активация молекулярного кислорода в реакции окисления CO. Контролируемое формирование дефектов в микрочастицах BN методом окислительного травления в сочетании с формированием на них наночастиц MgO обеспечивает каталитической системе Ag/MgO/BN повышенные каталитических свойства в реакции окисления CO. Показано, что формирование дефектной структуры h-BN определяет закрепление, распределение и стабильность металлических наночастиц.

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

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

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

Теоретическая и практическая значимость

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

Разработаны способы получения носителя на основе гексагонального нитрида бора с заданными структурными характеристиками, включая получение нанокристаллического гексагонального нитрида бора и наноразмерного порошка гексагонального нитрида бора путём высокоэнергетического шарового размолла, что обеспечивает управление дефектной структурой и морфологией поверхности носителя. На основе полученного носителя разработаны способы синтеза и термической обработки биметаллических каталитически активных наночастиц на поверхности гексагонального нитрида бора, а также способы получения гетерогенных наночастиц Ag/BN. Для процессов гидрирования углекислого газа

разработаны способы синтеза и активации катализаторов на основе высокоэнтропийного оксида $(\text{CrFeCoNiMn})_3\text{O}_4$ как с носителем, так и без носителя.

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

Практическая значимость работы обусловлена разработкой каталитических материалов для окисления CO и гидрирования CO_2 , включая низкотемпературные катализаторы окисления CO, а также возможностью снижения расхода благородных металлов за счет формирования одноатомных активных фаз. Показана возможность применения микро- и наночастиц h-BN и биметаллических фаз на основе недорогих металлов для получения каталитических систем с заданными структурными и функциональными характеристиками.

Результаты диссертационной работы использованы при подготовке учебных материалов онлайн-курса «Материаловедение в катализе», в том числе при рассмотрении современных подходов к синтезу гетерогенных наноструктурных катализаторов, закономерностей формирования и стабилизации активной фазы на поверхности носителя, а также методов исследования их состава, структуры и свойств. В учебные материалы включены сведения о получении каталитических систем на основе наночастиц переходных металлов и их сплавов на поверхности гексагонального нитрида бора, особенностях взаимодействия активной фазы с поверхностью носителя и применении современных физико-химических методов их исследования.

Объекты интеллектуальной собственности (ноу-хау):

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

Акты внедрения и испытаний:

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

Методология и методы исследования

Гетероструктурные материалы получали полиольным методом, высокоэнергетическим шаровым размолотом, пропиткой и осаждением металлокомплексов с последующей термической обработкой (для одноатомных систем). В качестве носителей использовали наночастицы BN (плазмохимического синтеза и после размолота), микрочастицы BN и наночастицы оксинитрида бора BNO. Фазовый состав и структуру изучали методами РФА, РФЭС (в том числе *in situ*), ПЭМ, СПЭМ и HAADF-СПЭМ (в том числе *in situ*) с ЭДС, ИК-ДО, СКР, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, ВЖН), ИСП-МС, ТГА, ТПВ и ТПО, а также магнитометрии. Каталитические свойства оценивали в реакциях окисления СО, окисления метанола, гидрирования СО₂ и парового риформинга метанола. Экспериментальные результаты сопоставляли с данными квантово-химического моделирования.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности взаимодействия активной фазы Ag с окисленной поверхностью h-BN через границу раздела В–О–Ag, выступающую в качестве центров активации молекулярного кислорода, которые определяют каталитические свойства системы Ag/BN в окислении СО.
2. Механизм стабилизации наночастиц FePt тонкими слоями h-BN, заключающийся в формировании тонкими изогнутыми нанолистами h-BN незамкнутых оболочек FePt@BN, препятствующих спеканию частиц активной фазы и обеспечивающий им стабильно высокие каталитические свойства в гидрировании СО₂.
3. Механизм влияния h-BN на химическое упорядочение биметаллической фазы FePt, основанный на переносе и накоплении водорода в структуре носителя при взаимодействии с активной фазой, выражающийся в снижении температуры формирования упорядоченной фазы L1₀.
4. Закономерности формирования одиночных атомов Fe и Pt на h-BN и обусловленное этим повышение эффективности использования активного металла в реакциях окисления СО и гидрирования СО₂.
5. Закономерности взаимодействия h-BN с активными фазами различной природы в окислительных и восстановительных процессах, определяющие их дисперсность, фазовое состояние и каталитические свойства.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, их согласованностью и воспроизводимостью. Значительная часть структурных, микроскопических и спектроскопических исследований, включая измерения *in situ*, выполнена на прецизионном оборудовании в НИТУ «МИСиС» (Москва), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва), Университете Кана – Нормандия (UNICAEN, Франция) и Международной иберийской нанотехнологической лаборатории (INL, Брага, Португалия). Основные результаты представлены на 17 международных и всероссийских конференциях, в том числе: ISMANAM (Рим, 2018), French Conference on Catalysis (Франция, 2019), Advanced Nanomaterials (Авейру, 2019), ICMDA (Токио, 2024), Nanoseries (Лиссабон, 2024), Advanced Multicomponent (High-Entropy) Materials (Белгород, 2025), «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 2026), а также на конференциях «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021–2024), «Ломоносов» (Москва, 2021) и «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018, 2021).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 19 статей и 1 обзор в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus и входящих в перечень ВАК. Результаты работы защищены в шести объектах интеллектуальной собственности (ноу-хау).

Связь с научно-исследовательскими работами

Работа выполнена в НИТУ «МИСиС» в рамках ряда российских и международных проектов. Под руководством автора выполнены проекты: «Novel Catalysts Based on Advanced 2D Layered Materials for CO₂ Utilisation» (Horizon 2020, стипендия Marie Skłodowska-Curie, № 101034329, 2023–2025 гг.); «Разработка гетерогенных наноструктурных материалов Fe(Pt, Ag)/BN для переработки углекислого газа» (грант РФ № 20-79-10286 Президентской программы, 2020–2023 гг., с продлением № 20-79-10286-П, 2023–2025 гг.); «Новые гибридные наноматериалы для гетерогенного катализа» (грант НИТУ «МИСиС», 2020 г.). В качестве исполнителя автор участвовал в проектах: «Композиты и гетероструктуры на основе BN для высокоэффективных фотокатализаторов и фотодетекторов» (грант РФ № 21-49-00039, 2021–2023 гг.); «Ион-имплантированные двумерные материалы для одноцентрового катализа» (грант РФФИ № 20-52-76018,

ERA.Net RUS Plus, 2020–2022 гг.); «Двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXenes) и гетероструктуры на основе BN для улучшения качества жизни» (субсидия НИТУ «МИСиС», 2018–2020 гг.), а также в проектах РФФИ (2018–2019 гг.) и государственном задании (2023–2027 гг.).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении синтеза гетероструктур на основе h-BN, выборе методов исследования и планировании экспериментов (включая исследования *in situ*), разработке подходов к обработке и интерпретации данных, построении корреляций между структурой активной фазы и каталитической активностью, анализе литературы и подготовке публикаций. Все основные результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации

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

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён аналитический обзор литературы. Рассмотрены роль материала-носителя в гетерогенном термokatализе и функции классических оксидных носителей, свойства гексагонального нитрида бора и его химическая инертность, подходы к оценке перспективности материала как носителя для различных активных фаз, а также взаимодействие h-BN с активной фазой. Проанализированы прикладное значение и современные тенденции катализа окисления CO и гидрирования CO₂. Обоснована перспективность h-BN как носителя и сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описаны материалы и методы. В качестве носителей использованы наночастицы BN (полученные в результате плазмохимического синтеза и после высокоэнергетического шарового размола), микрочастицы BN и оксинитрид бора BNO; приведены методики обработки носителя (шаровой размол, вакуумный и окислительный отжиг), синтеза активной фазы (полиольный метод, пропитка, золь-гель синтез) и активации катализаторов. Изложены методы исследования структуры и состояния поверхности (РФА, РФЭС в том числе *in situ*, ПЭМ/СПЭМ/HAADF-СПЭМ в том числе *in situ*, ЭДС, ИК-ДО, СКР, БЭТ/VJH, ИСП-МС, ТГА, ТПВ/ТПО, магнитометрия) и методики каталитических испытаний в окислении CO и метанола, гидрировании CO₂ и паровом риформинге метанола.

Третья глава посвящена гетерогенным катализаторам Ag/BN, полученным полиольным методом, и их применению в окислении метанола и CO. Установлено, что химическое состояние поверхности и морфология h-BN определяют структуру, дисперсность и каталитические свойства наночастиц серебра (НЧ Ag), осаждаемых на наночастицы BN (НЧ BN).

Химическим состоянием поверхности НЧ BN управляли путем обработки материала в ходе предварительного отжига. Проводили высокотемпературный отжиг в вакууме при 1500–1600 °C с последующим кратковременным окислительным отжигом на воздухе при 1100 °C в течение 1, 5 и 10 мин. По данным ИК-спектроскопии группа пиков поглощения в диапазоне 540–750 см⁻¹, отвечающая колебаниям связей O–B–O, свидетельствует о присутствии оксида бора B₂O₃ на поверхности частиц. Выраженный сигнал B₂O₃

характерен для исходных НЧ BN, а также для частиц после отжига на воздухе в течение 5 и 10 мин, тогда как после высокотемпературного отжига в вакууме и последующего отжига на воздухе в течение 1 мин интенсивность характеристических пиков оксида бора оказывается ниже порога обнаружения (Рисунок 1). Оптимальное содержание оксида бора способствует формированию на поверхности h-BN большого количества НЧ Ag малого размера. Так, на поверхности исходного h-BN формируются крупные НЧ Ag размером 20–70 нм, после отжига в вакууме размер частиц составляет 5–20 нм, а после отжига на воздухе в течение 5 мин достигается наибольшее число мелких равномерно распределённых НЧ Ag размером 3–10 нм.

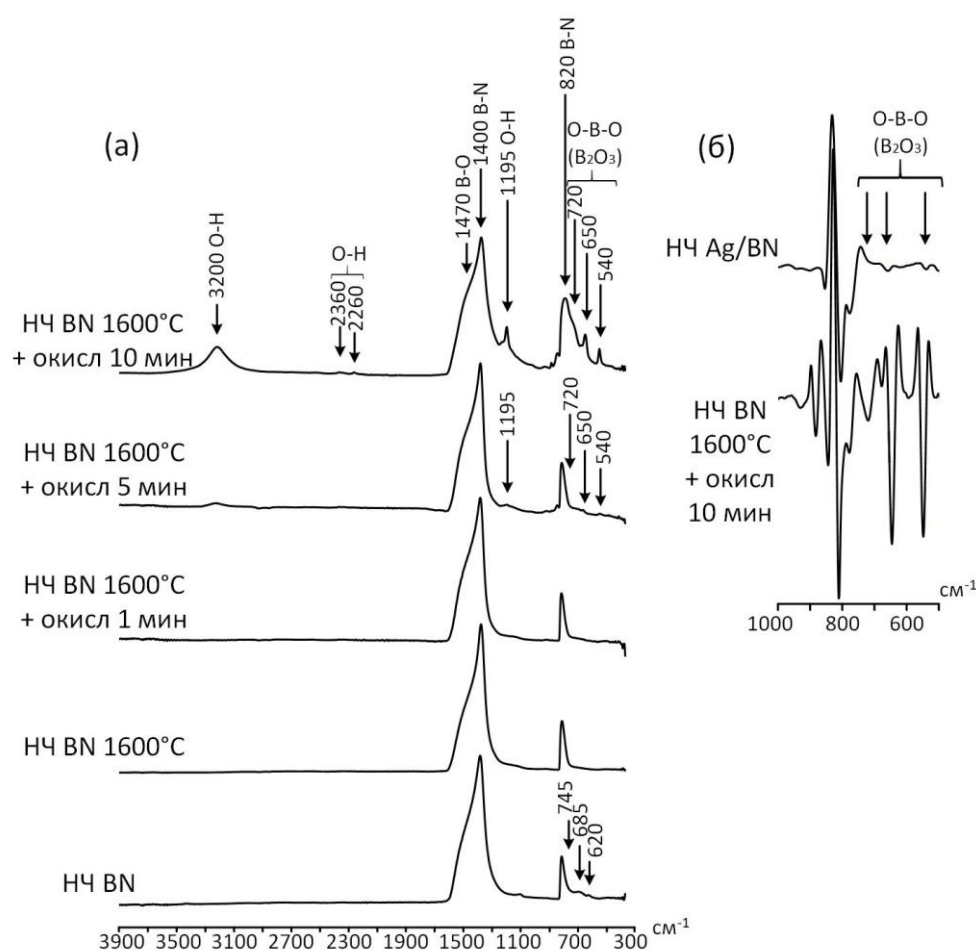


Рисунок 1 ИК-спектры образцов исходных НЧ BN, а также НЧ BN после различных видов ТО (а), дифференциальные ИК-спектры НЧ BN после ТО, а также гетерогенных наноструктур Ag/BN на их основе (б).

Каталитическую активность в реакции окисления метанола оценивали по температуре полной (100 %) конверсии. Наилучший результат достигается на образце, полученном на основе h-BN после окислительного отжига в течение 5 мин: полная

конверсия метанола наблюдается при температуре около 180 °С. Образцы с носителем после 10 мин отжига и с исходным носителем показывают более высокую температуру полной конверсии (Рисунок 2). Активность постепенно возрастает при увеличении времени окислительного отжига до 5 мин и резко снижается при 10 мин, что прямо коррелирует с концентрацией НЧ Ag на поверхности носителя. Единственными продуктами реакции являются вода и диоксид углерода, что отвечает 100 % селективности по CO₂. Дополнительная отмывка окисленных образцов в дистиллированной воде снижает активность до уровня образцов на основе носителей без окислительного отжига, подтверждая, что умеренное содержание В₂О₃ является необходимым условием высокой каталитической активности.

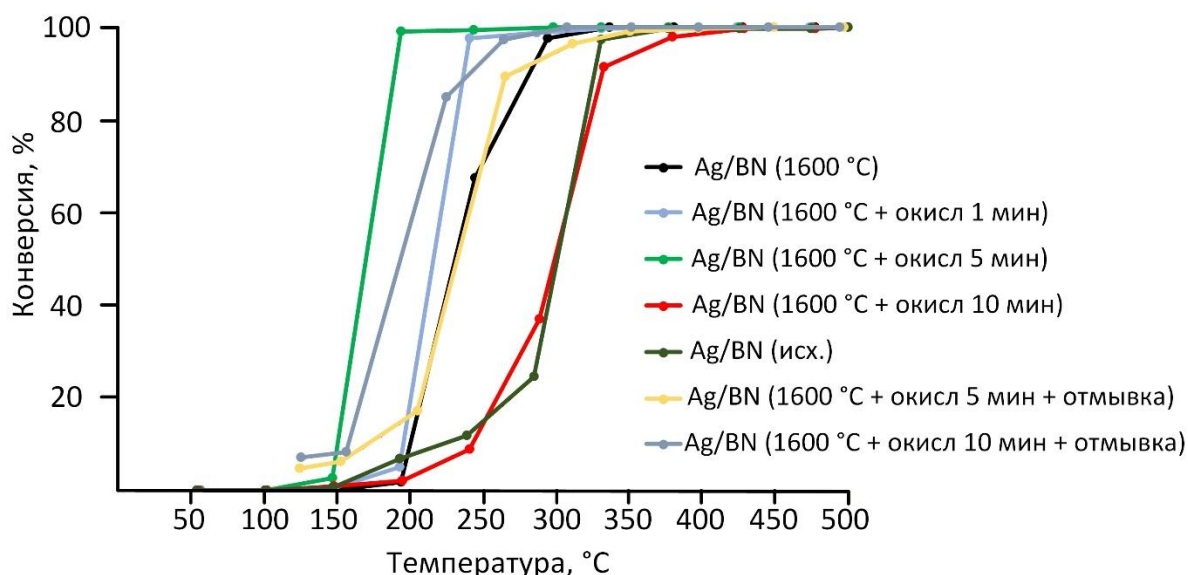


Рисунок 2 Зависимость величины конверсии метанола от температуры реакции в присутствии катализаторов Ag/BN на основе НЧ BN, подверженных различным типам ТО, исходных НЧ BN, а также НЧ BN, подверженных дополнительной отмывке в дистиллированной воде.

Влияние состава среды синтеза изучали в реакции окисления CO на носителе, окисленном по оптимальной схеме (вакуумный отжиг с последующим отжигом при 1100 °С в течение 5 мин). Для этого систематически варьировали соотношение полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) и изопропилового спирта (ИПС). Наибольшую активность демонстрирует образец, синтезированный в ПЭГ: полная конверсия CO достигается при 194 °С в узком температурном интервале. Для образцов, полученных в смесях ПЭГ/ИПС,

температура полной конверсии составляет 246–248 °С, а для образца в чистом ИПС – 311 °С. Снижение концентрации ПЭГ уменьшает содержание серебра (с 1,36 масс.% в чистом ПЭГ до 0,63 масс.% в чистом ИПС) и плотность НЧ Ag на поверхности носителя. Была выявлена определяющая роль размеров НЧ Ag. Так, образец с высоким содержанием серебра (4,63 масс. %), но более крупными частицами (средний размер ~100 нм) достигает только 94 % конверсии при температуре 375 °С.

Были изучены процессы фазообразования в ходе полиольного синтеза. Установлено образование промежуточной фазы ацетата серебра. По данным рентгенофазового анализа в образцах на основе как НЧ BN, так и микрочастиц BN (МЧ BN) обнаружены три составляющие: h-BN, металлическое Ag и ацетат серебра CH_3COOAg . Низкотемпературная (75 и 150 °С) термическая обработка образцов, содержащих промежуточную фазу, приводит к ее разложению с образованием металлического серебра. Также отмечено, что интенсивность ацетатных пиков на ИК-спектрах монотонно снижается с ростом температуры и времени отжига, полностью исчезая после отжига при 150 °С в течение 24 ч. Таким образом, в ходе полиольного синтеза значительная доля серебра служит для образования ацетатной фазы, а начальные НЧ Ag размером 1–4 нм формируются преимущественно в остаточной полимерной матрице независимо от морфологии носителя. Мягкая термическая обработка (до 150 °С) приводит к разложению ацетата серебра и обеспечивает осаждение НЧ Ag на поверхность как исходного, так и окисленного h-BN. Морфология и структура носителя имеет большое влияние на размеры НЧ Ag при разложении ацетата. На МЧ BN формируются частицы размером 30–40 нм, а на НЧ BN: 10–15 нм (Рисунок 3).

Несмотря на то, что предложенный способ синтеза позволяет получать гетерогенные материалы со схожей структурой как на окисленной, так и на исходной поверхности h-BN, именно наличие оксидного слоя на поверхности h-BN обеспечивает наиболее высокие свойства в окислении СО. Образец на предварительно окисленном носителе демонстрирует начало реакции при 150 °С и полную конверсию при 200 °С, тогда как на неокисленном носителе конверсия не превышает 10–20 % при 300 °С (Рисунок 4).

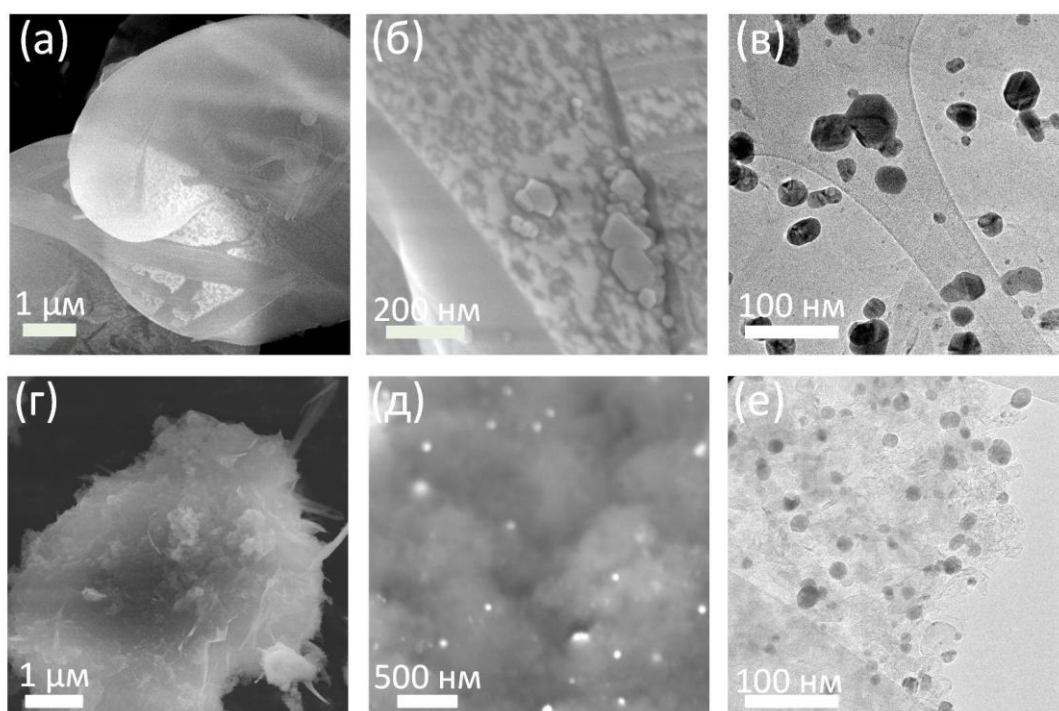


Рисунок 3 СЭМ (а,б,г,д) и ПЭМ (в,е) изображения катализаторов Ag/BN на основе МЧ BN (а-в) и НЧ BN (г-е), полученных в результате разложения ацетата серебра при 150 °С в течение 30 мин (а,б,г,д) и 75 °С в течение 24 ч (в,е).

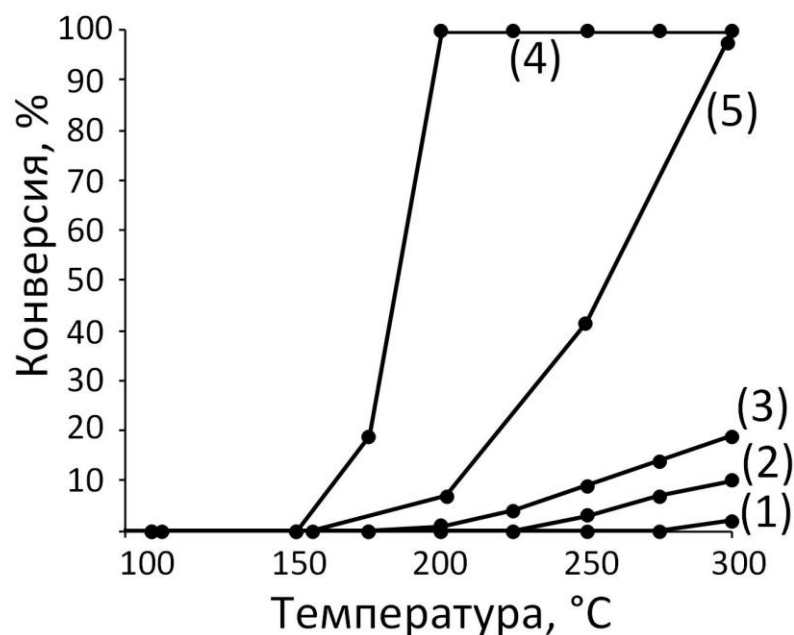


Рисунок 4 Зависимости конверсии СО от температуры испытаний (в) для образцов Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч (1), Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч, активированного при 200 °С (2), Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч, активированного при 400 °С (3), а также образца Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч на основе окисленного носителя (4) и образца Ag/BN(НЧ) 75 °С 24 ч на основе окисленного носителя, активированного при 400 °С (5).

Причиной такого каталитического поведения служит формирование на границе раздела h-BN/НЧ Ag переходного слоя В–О–Ag, выступающего активным центром адсорбции и активации молекулярного кислорода. Экспериментальным подтверждением этого предположения служит дополнительная компонента при 367,66 эВ в спектре Ag 3d образца на окисленном носителе, отнесённая к Ag^+ и свидетельствующая о наличии связей Ag–O (Рисунок 5).

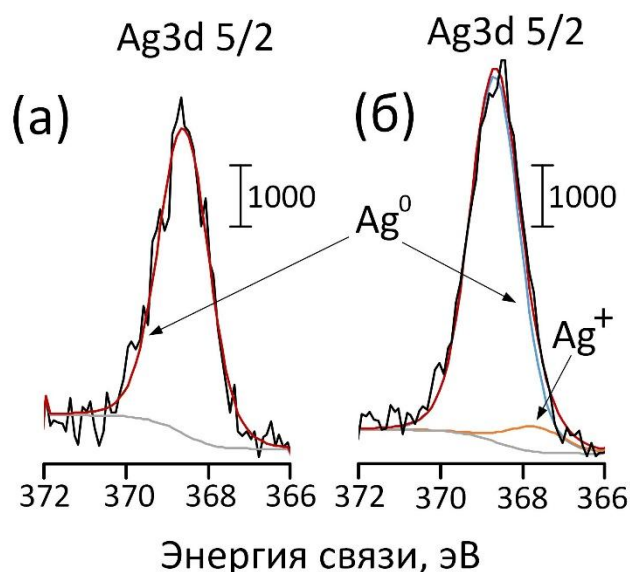


Рисунок 5 РФЭС спектры высокого разрешения образцов Ag/BN на основе исходных НЧ BN (a) и предварительно окисленных НЧ BN (б).

Четвёртая глава посвящена гетерогенным катализаторам на основе h-BN с активными фазами различной природы в окислении СО и паровом риформинге метанола. В качестве активных фаз рассматриваются НЧ благородных металлов (Au, Pt), биметаллических соединений (FePt, Ni–Cu), а также отдельные атомы (Pt). Модификация h-BN проводится путем формирования на его поверхности дефектов и оксидных компонентов (MgO), окисления поверхности по разработанным ранее режимам, а также путем формирования оксинитридных фаз.

Показано, что новые границы раздела, выступающие в качестве активных центров, могут быть созданы путем формирования на поверхности h-BN второго компонента, например MgO. Окислительный отжиг микрочастиц BN, содержащих следовые количества магния (менее 0,2 ат.%), при 950 °С на воздухе в течение 3 ч привел к одновременному формированию как дефектов поверхности, так и закрепленных на них наночастиц MgO. На

поверхности МЧ BN образуются гексагональные дефекты размером 50–90 нм, в центре которых расположены частицы MgO размером ~50 нм, а по краям – более мелкие НЧ MgO размером 2–5 нм (Рисунок 6).

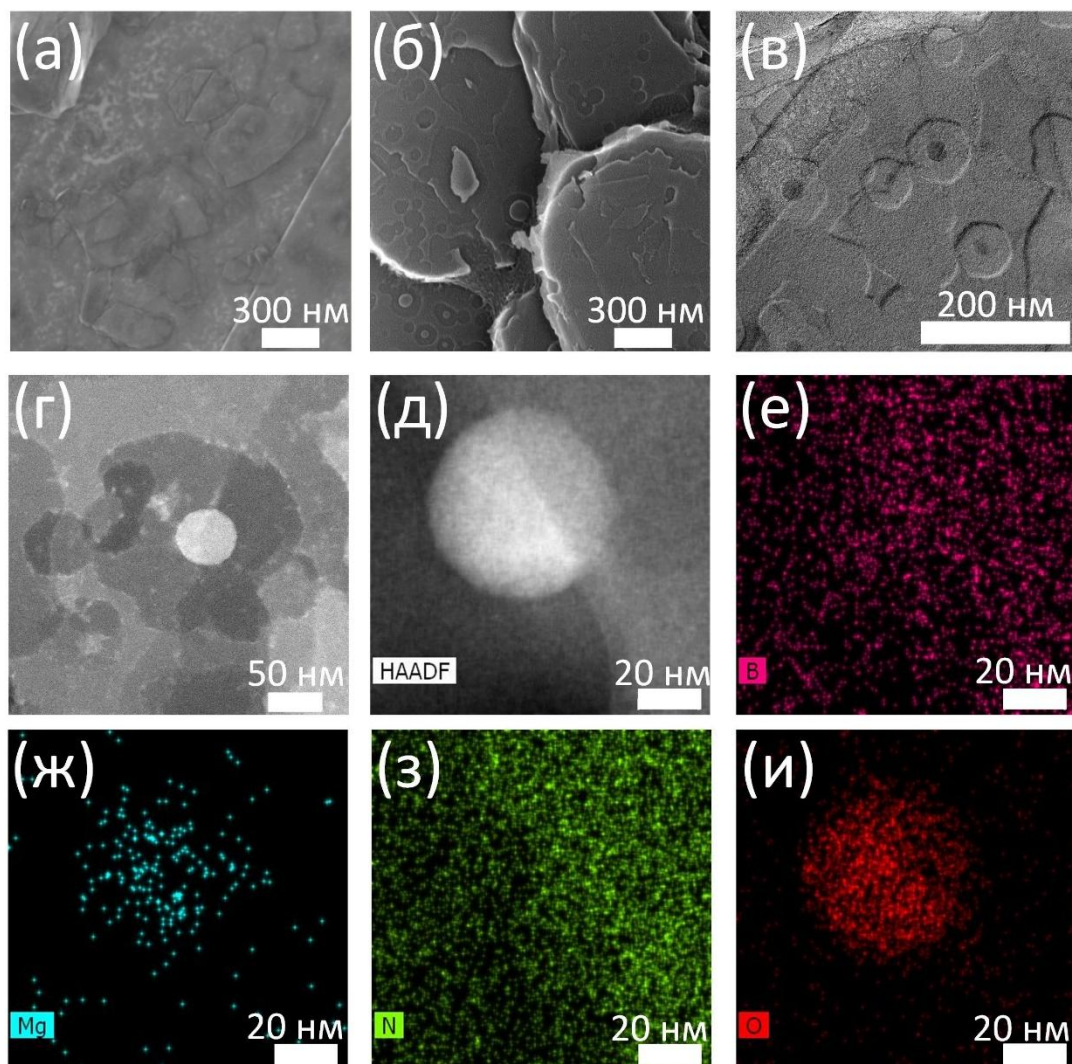


Рисунок 6 ПЭМ изображения (а–в), СПЭМ изображения (г,д) и карты распределения элементов (е–и) МЧ BN после отжига 950 °С на воздухе в течение 3 ч.

Трёхкомпонентная система Ag/MgO/BN показывает более высокие свойства в реакции окисления CO по сравнению с Ag/BN на исходных МЧ BN. В присутствии образца Ag/BN начало реакции наблюдается при ~210 °С и 75 % конверсии достигается при 300 °С, тогда как в случае Ag/MgO/BN начало реакции наблюдается при ~150 °С и полная конверсия CO при 250 °С (Рисунок 7). Повышение свойств обусловлено формированием новых границ раздела и связанным с этим ростом электрофильности адсорбированного кислорода.

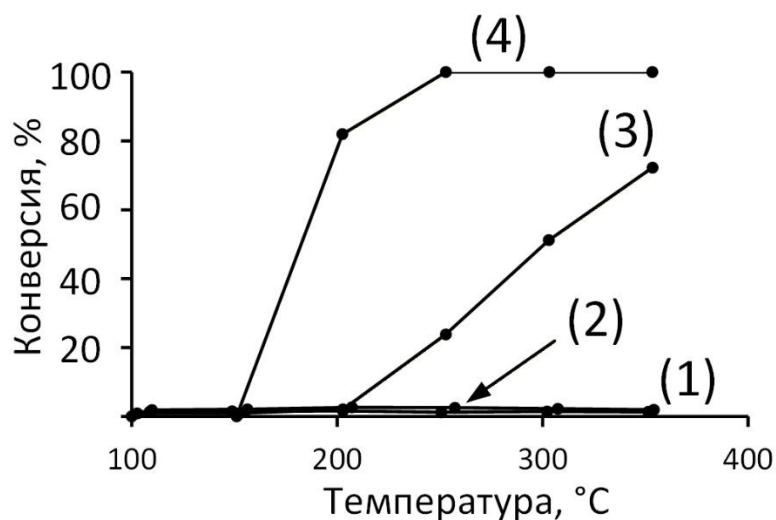


Рисунок 7 Зависимость конверсии CO от температуры испытаний для образцов: МЧ BN (1), МЧ BN после отжига (2), Ag/BN (3), Ag/MgO/BN (4).

Сравнение каталитических систем с НЧ Au и Pt на исходных и предварительно окисленных НЧ BN выявило значительное преимущество платины. Для Pt/BN начало реакции наблюдается при температуре ниже 100 °C, полная конверсия CO достигается при ~190 °C, тогда как для Au/BN полная конверсия достигается при 300–350 °C. Превосходство платины связано с высокой чувствительностью её электронного состояния к взаимодействию с носителем. Это влияет на характер адсорбции и активации кислорода таким образом, что позволяет достичь более высоких каталитических свойств при более низкой температуре. В случае НЧ Au выраженное взаимодействие с носителем отсутствует.

Для биметаллических катализаторов FePt/BN установлено определяющее влияние среды активации. Образец, активированный в гелии при 500 °C позволяет достичь полной конверсии CO при 156 °C и заметную активность (~20 %) при температуре менее 100 °C при содержании активной фазы менее 1 ат.%. Этот результат позволяет классифицировать материал как низкотемпературный катализатор окисления CO. Активация в водороде повышает температуру полной конверсии до 253 °C. Падение активности можно объяснить адсорбцией водорода на поверхности FePt. При низких температурах адсорбированный водород блокирует активные центры Pt, а при высоких часть подаваемого кислорода расходуется на окисление адсорбированного водорода по механизму, аналогичному реакции PROX (селективное окисление CO в присутствии водорода), что снижает эффективность конверсии CO. Можно предположить, что водород может поступать как с поверхности НЧ FePt, так и из объёма h-BN, обладающего высокой сорбционной ёмкостью и способного служить его резервуаром по механизму перелива (spillover).

Гетерогенные материалы ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$)/BN показали эффективность одновременно в паровом риформинге метанола и окислении CO. В паровом риформинге реакция начинается при $\sim 220^\circ\text{C}$. Производительность по H_2 выходит на плато вблизи $315\text{--}320^\circ\text{C}$, тогда как выход CO_2 продолжает возрастать во всём исследованном интервале, а монооксид углерода среди газообразных продуктов практически не регистрируется. Установлено, что расхождение температурных зависимостей выхода H_2 и CO_2 отвечает удержанию промежуточного CO на поверхности и его окислению по мере повышения температуры; низкотемпературная активность системы в окислении CO (полная конверсия при 200°C , начало реакции при 100°C) объясняет форму температурной зависимости выхода CO_2 и отсутствие CO в газовой фазе.

Предельный случай снижения содержания активного металла реализован в одноатомных катализаторах Pt на нанокристаллическом оксинитриде бора BNO при содержании платины 0,4, 0,04 и 0,0085 масс.%. По результатам рентгенофазового анализа в материале не было выявлено рефлексов металлической Pt даже при наибольшем её содержании. Однако по данным СПЭМ атомного разрешения в образце с содержанием Pt 0,4 масс.% присутствуют отдельные редкие НЧ Pt размером до 20 нм. В образце 0,04 масс.% обнаружено незначительное количество частиц размером менее 10 нм. В образце 0,0085 масс.% наночастицы не обнаруживаются, а платина представлена преимущественно одиночными атомами и субнанометровыми кластерами (Рисунок 8).

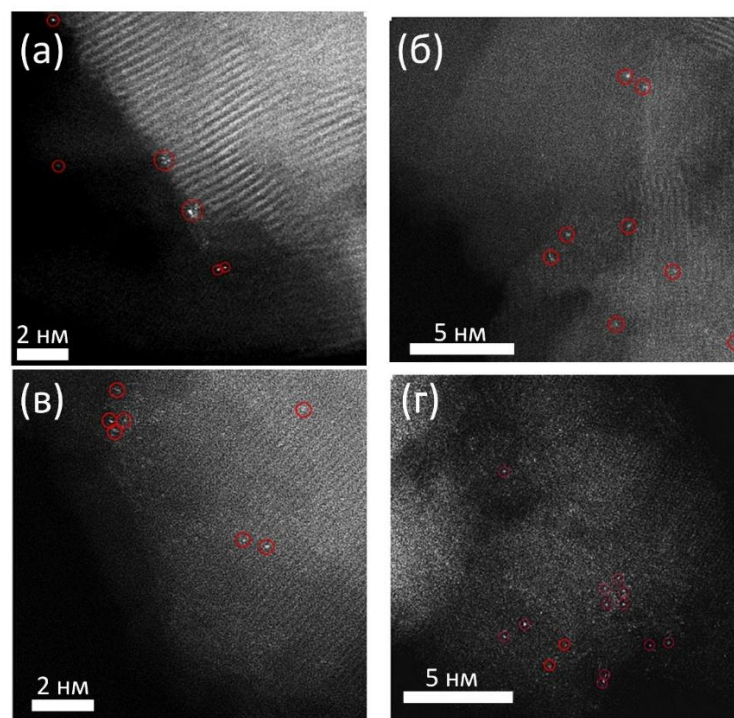


Рисунок 8 СПЭМ изображения атомного разрешения образцов Pt/BNO с высоким (а,б) и низким (в,г) содержанием Pt.

Удельная производительность в расчёте на содержание платины при переходе от наночастиц к одиночным атомам резко возрастает. Это особенно заметно при минимальном содержании Pt (0,0085 масс.%), в случае которого производительность достигает 176,6 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 300 °С и 1270,6 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 400 °С. Для образца с 0,4 масс.% Pt производительность не настолько высокая, но тем не менее значительная, ее величина составляет 3,2 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 300 °С. Таким образом, снижение содержания Pt более чем в 47 раз повышает удельную производительность примерно в 55 раз. Было установлено, что энергия активации в случае всех образцов совпадает и составляет $E_a = 61$ кДж/моль, что указывает на единый механизм реакции. Материал с наименьшим содержанием платины сохраняет активность в последовательных циклах испытаний: в условиях, приближённых к составу выхлопных газов дизельных двигателей, конверсия CO при 380 °С возрастает от ~54 % в первом цикле до 64 % в четвёртом, предположительно за счёт постепенного накопления активных центров Pt–O (Рисунок 9).

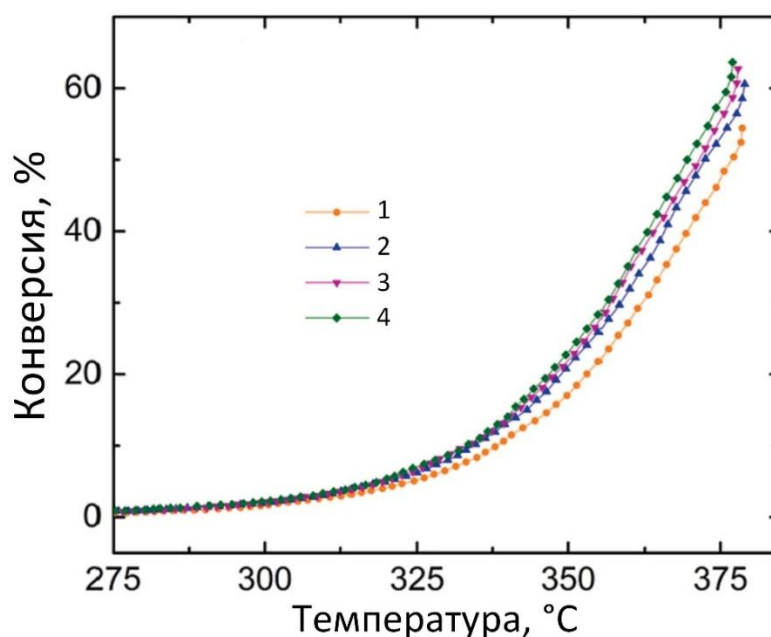


Рисунок 9 Зависимость конверсии CO от температуры в четырех последовательных циклах испытаний образца Pt/BNO с низким содержанием Pt. Номера испытаний приведены на рисунке.

Пятая глава посвящена изучению взаимодействия активных фаз в виде биметаллических (FePt) и оксидных (Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})$) наночастиц с носителем в виде микро- и наночастиц h-BN, а также их поведению в процессе гидрирования CO_2 . Установлено, как дефектная структура носителя и его взаимодействие с активной фазой

определяют дисперсность, фазовый состав, каталитическую активность и селективность по продуктам реакции.

Показано, что окислительный отжиг на воздухе при 900 °С оказывает различное влияние на структуру и химическое состояние поверхности микро- и наночастиц BN. Исходные МЧ BN обладают невысокой удельной поверхностью ($\sim 38 \text{ м}^2/\text{г}$) и демонстрируют устойчивость к окислению. По результатам РФА после 5 ч отжига h-BN остаётся основной фазой. Результаты СЭМ демонстрируют, что на поверхности частиц формируются дефекты в виде канавок и пор, растущих от краёв к центру частиц. Наночастицы BN, полученные в результате высокоэнергетического шарового размола микрочастиц, обладают значительно большей удельной поверхностью ($\sim 305 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой плотностью дефектов. Данные особенности структуры делают НЧ более подверженными окислению, в результате чего уже после 60 мин отжига основной фазой в материале становится B_2O_3 . Оксид бора образует пористый каркас вокруг остаточных частиц h-BN. Одновременно с дефектами на поверхности обоих типов частиц в результате отжига появляется значительное количество наночастиц B_2O_3 размером 1–2 нм (Рисунок 10).

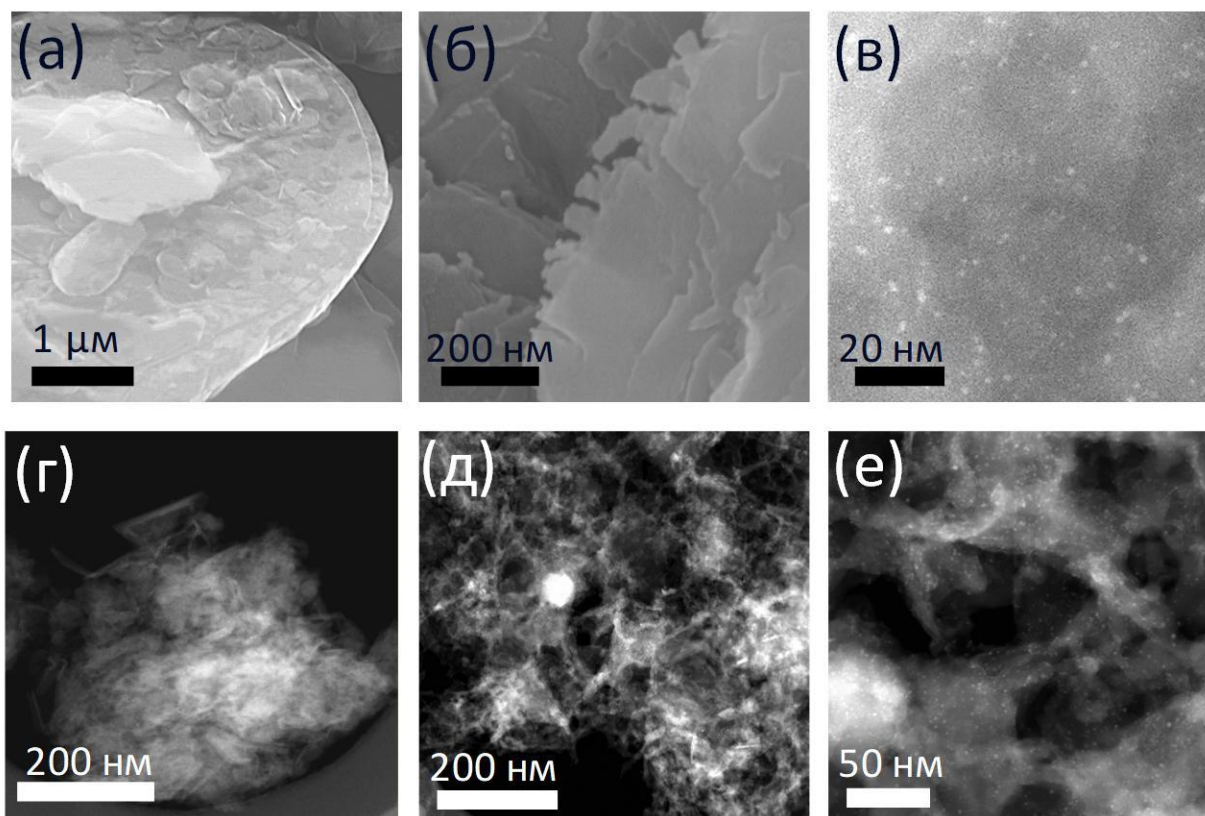


Рисунок 10 СЭМ (а,б) и СПЭМ (в–е) изображения МЧ BN (а–в) и НЧ BN (г–е) до отжига (а,г) и после отжига в течение 5 ч (б,д) и 60 мин (в,е).

Процесс окисления сопровождается существенным изменением химического состава и типа связей в микро- и наночастицах h-BN. По данным ЭДС для МЧ BN содержание кислорода возрастает до 11 ат. % (1 ч) и 21 ат. % (3 ч), стабилизируясь при дальнейшем отжиге. Для НЧ BN рост более резкий: 14 ат. % (10 мин), 23,5 ат. % (30 мин), 42 ат. % (60 мин) при падении содержания азота с 43 до 15 ат. %, что подтверждает интенсивное образование B_2O_3 преимущественно за счёт удаления азота. По данным РФЭС в МЧ BN оксид бора образуется в результате разрыва связей B–N: доля компоненты B–N снижается с 70,8 до 52,1 %, а доля B–O возрастает с 15,1 до 32,6 % при практически неизменном вкладе B–N–O. В НЧ BN оксид бора формируется за счёт разрыва как связей B–N (доля снижается с 54,5 до 16,6 %), так и более устойчивых оксинитридных связей B–N–O (с 27,4 до 14,2 %) (Рисунок 11). Окисление сопровождается падением удельной поверхности: для МЧ BN с 38 до 29 м²/г, для НЧ BN с 305 до 3 м²/г.

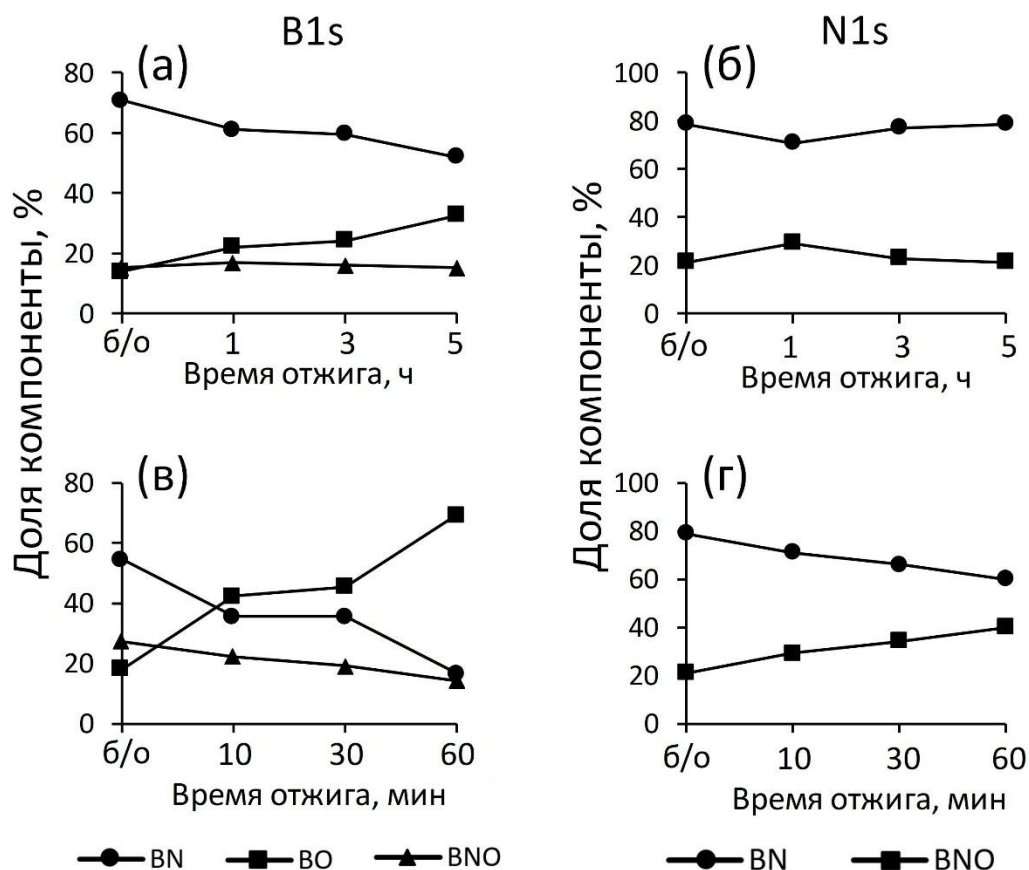


Рисунок 11 Доля связей BN, BO и BNO в поверхности образцов МЧ BN (а,б) и НЧ BN (в,г) в исходном состоянии и после отжига по различным режимам.

Введённые дефекты, независимо от способа их формирования (окислительный отжиг или шаровой размол), влияют на характер формирования биметаллических НЧ FePt.

Дефекты и края частиц являются предпочтительными местами зародышеобразования. На исходных МЧ BN наночастицы FePt распределены равномерно, тогда как на НЧ BN они преимущественно занимают края нанолитов. На окисленных МЧ BN (отжиг 1 и 3 ч) НЧ FePt располагаются вдоль краёв сформировавшихся канавок и пор (Рисунок 12). При этом окислительный отжиг снижает стабилизирующую способность носителя вследствие падения удельной поверхности, в наибольшей мере для НЧ BN (с 305 до 3 м²/г). Наилучшую стабилизацию активной фазы обеспечивают неокисленные НЧ BN, позволяющие сохранить размер НЧ FePt на уровне 1–2 нм даже после двухстадийного отжига в условиях, приближённых к каталитическому процессу, тогда как на МЧ BN наночастицы укрупняются до ~4-6 нм.

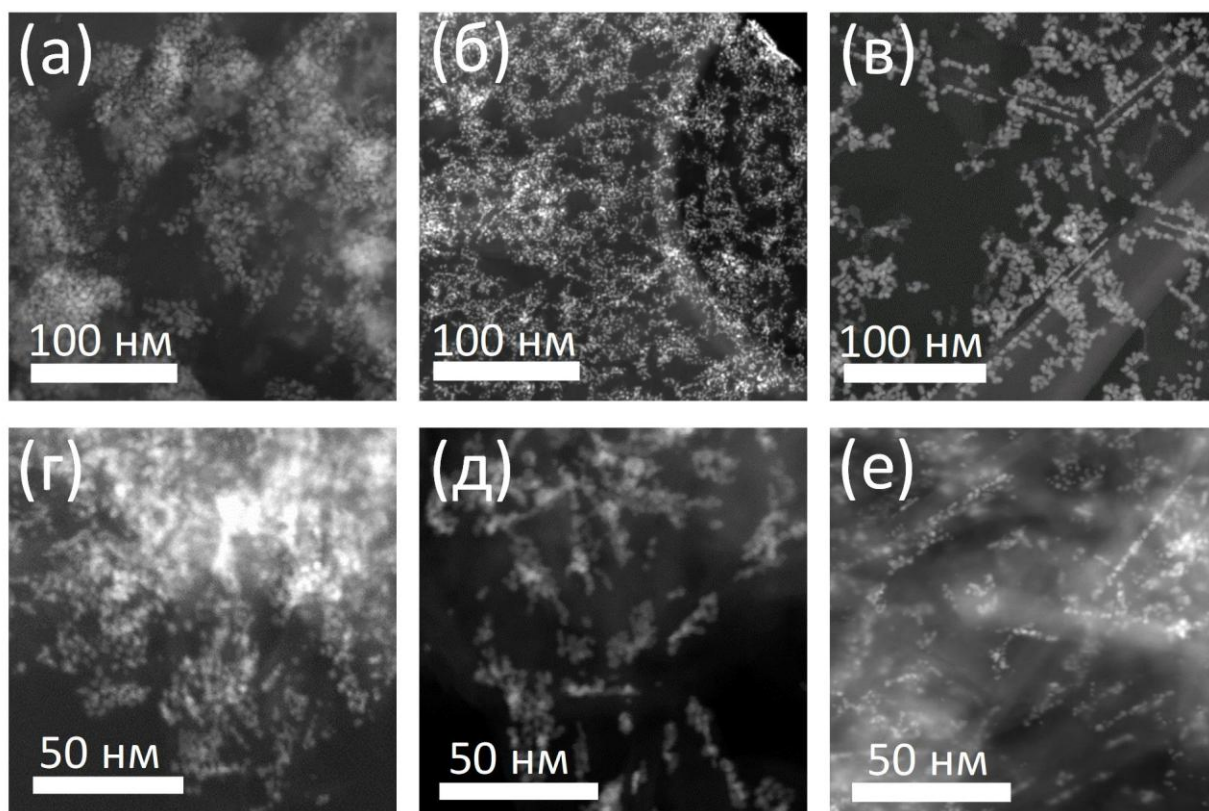


Рисунок 12 СПЭМ изображения гетерогенных структур FePt/BN на основе исходных МЧ BN (а), МЧ BN после отжига в течение 1 ч (б), 3 ч (в), а также исходных НЧ BN (г), МЧ BN после отжига в течение 10 мин (д), 30 мин (е).

Каталитические свойства систем FePt на микро- и наночастицах h-BN оценивали в реакции гидрирования CO₂. Конверсия при 380 °C составляет 33 % для НЧ BN и 28 % для МЧ BN. Основным продуктом является CO, что указывает на преобладание механизма обратной реакции водяного газа. Результаты испытаний на стабильность в течение 50 ч при

300 °C позволили выявить существенно разное поведение систем. В случае катализатора на основе НЧ BN высокая конверсия CO₂ (свыше 21 %) сохраняется на протяжении всего времени испытаний при практически неизменном распределении продуктов, что обусловлено высокой стабильностью структуры катализатора. В случае образца на МЧ BN конверсия непрерывно возрастает с 13,5 до 18 %. Рост конверсии для системы на МЧ BN сопровождается изменением селективности: доля метана в продуктах увеличивается с 4 до 14 %, появляются продукты C₂–C₃ (~2,5 %), однако CO остаётся основным продуктом (более 80 %) (Рисунок 13).

Можно предположить, что изменение свойств связано как с укрупнением НЧ FePt, так и формированием в них химически упорядоченной фазы. При этом образуются грани, состоящие из плоскостей атомов Fe, способствующие выходу углеводородов. По данным рентгенофазового анализа и ПЭМ высокого разрешения в ходе испытаний в НЧ FePt происходит фазовый переход от разупорядоченной фазы A1 к упорядоченной фазе L1₀, о чём свидетельствует смещение рефлекса FePt(111) в сторону больших углов 2θ (Рисунок 14). Наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний (111) для НЧ FePt на поверхности МЧ BN с 2,26 до 2,23 Å, для НЧ BN с 2,25 до 2,18 Å. Более сильный сдвиг пика (111) указывает на большую степень химического упорядочения в НЧ FePt на поверхности НЧ BN ввиду более протяженной границы раздела между ними. Стоит отметить, что признаки перехода A1 → L1₀ наблюдаются уже при 300 °C, тогда как обычно этот переход регистрируют при температурах свыше 500 °C.

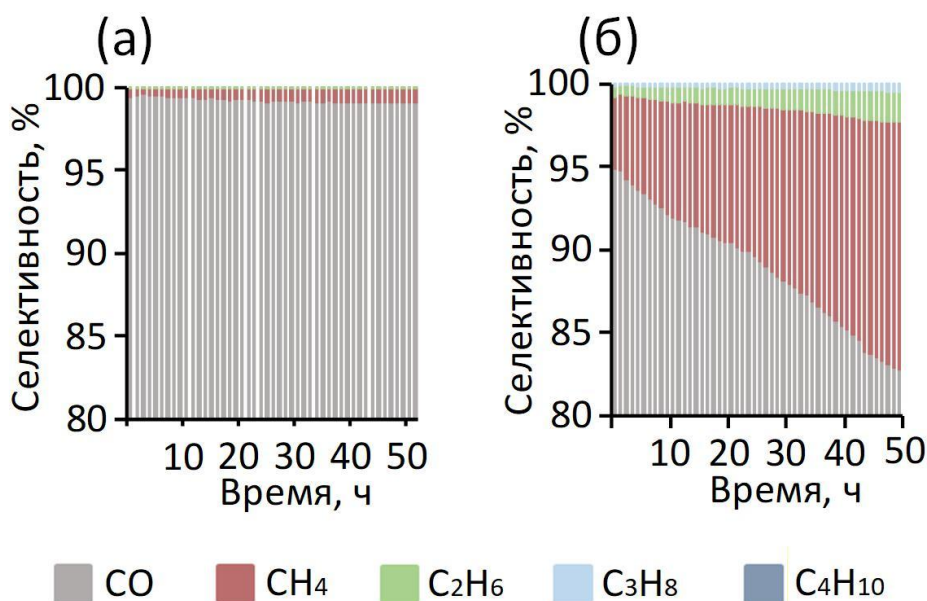


Рисунок 13 Селективность образцов системы FePt/BN на основе НЧ BN (а) и МЧ BN (б) по различным продуктам реакции в ходе испытаний на каталитическую стабильность.

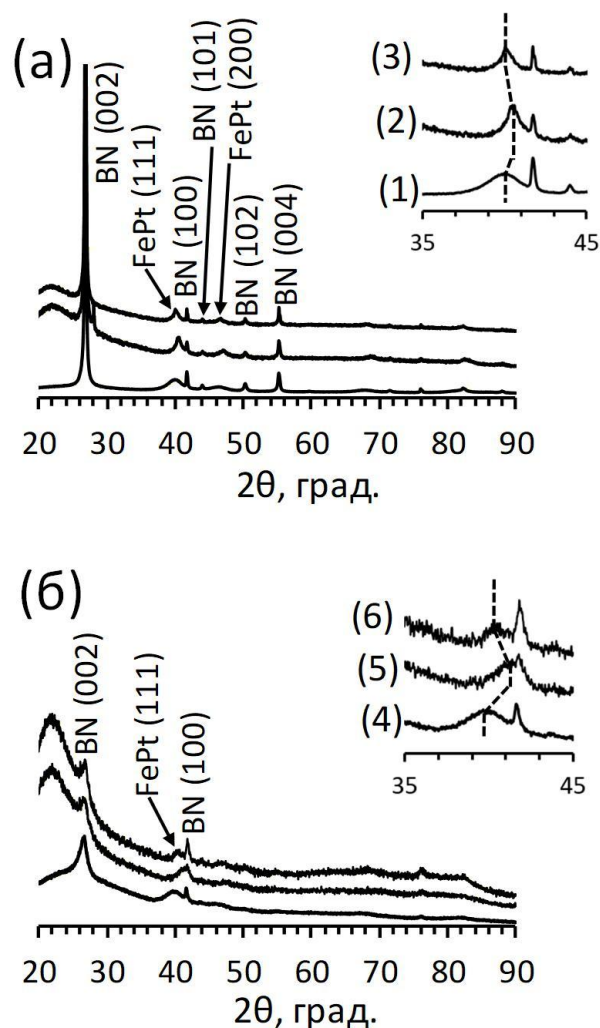


Рисунок 14 Рентгенограммы образцов FePt/BN(МЧ) (а) и FePt/BN(НЧ) (б) в исходном состоянии (1), после каталитических испытаний (2), после испытаний на каталитическую стабильность (3).

Был проведен анализ структуры FePt/BN после отжига в водороде в интервале температур 400–800 °С и времени 1–4 ч. Было установлено, что заметное количество химически упорядоченной фазы $L1_0$ при незначительном изменении размеров НЧ FePt образуется при отжиге по режиму 500 °С, 3 ч, что отражается в заметной величине коэрцитивной силы материала (~770 Э). При 800 °С в образце формируются структуры типа ядро–оболочка, в которых платина сосредоточена в ядре наночастицы, а железо присутствует и на периферии. При этом в исходном образце и образце после отжига при 500 °С обнаружен другой тип структур ядро–оболочка: тонкие изогнутые наноллисты h-BN оборачиваются вокруг НЧ FePt, образуя незамкнутые оболочки (Рисунок 15). Формирование оболочки сопровождается расслаиванием h-BN, что указывает на более

высокую силу адгезии наночастицы FePt к h-BN по сравнению с межслоевым взаимодействием в носителе. Такие структуры образуются в ходе синтеза, а нагрев интенсифицирует процесс их образования. Это является одним из механизмов стабилизации металлических НЧ носителем в виде НЧ BN.

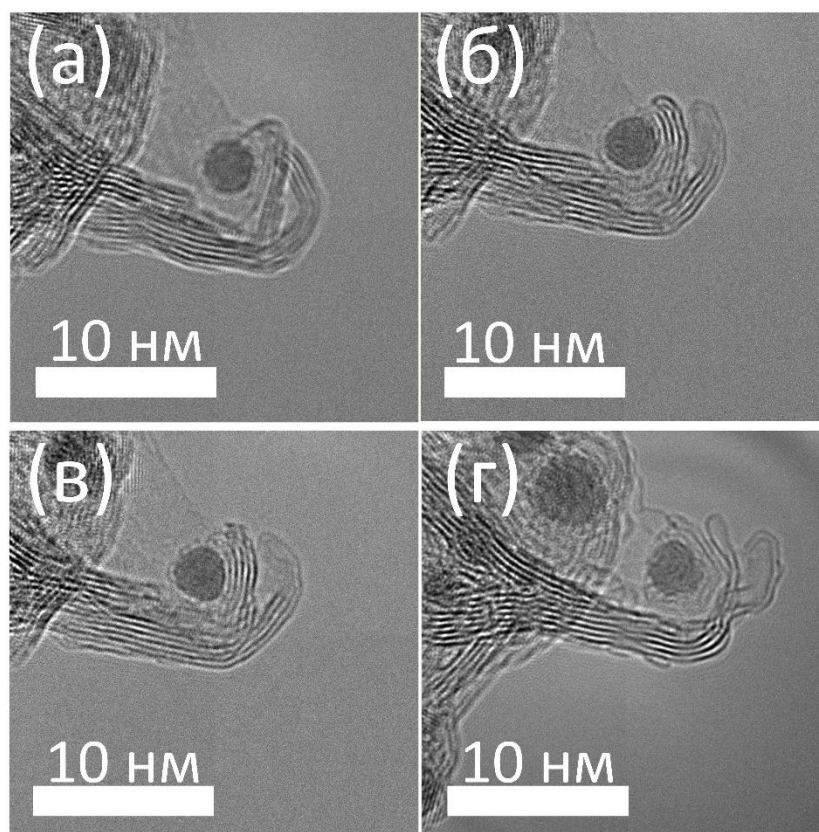


Рисунок 15 ПЭМ изображения высокого разрешения (а–г) разных стадий формирования структуры типа «ядро–оболочка» FePt@BN в образце FePt/BN.

Прямое подтверждение переноса водорода с НЧ FePt в структуру носителя было получено в ходе анализа образца методом *in situ* РФЭС. Образец размещали в камере РФЭС спектрометра и нагревали в среде водорода. Дополнительно исследовали образцы отожженные предварительно, вне камеры РФЭС. Для всех образцов после отжига в водороде в спектрах В 1s и N 1s появляются компоненты В–Н (192,6 эВ) и N–Н (400,0 эВ), интенсивность которых возрастает с ростом температуры отжига. Отношение площадей пиков В–Н/В–N возрастает с 0,09 (400 °С) до 0,21 (500 °С) и 0,23 (700 °С), а отношение Pt–H/Pt⁰ – с 0,25 до 0,40 и 0,59 соответственно. Наиболее выраженные компоненты, соответствующие связям с водородом, наблюдается для образца, отожженного *in situ* (Рисунок 16).

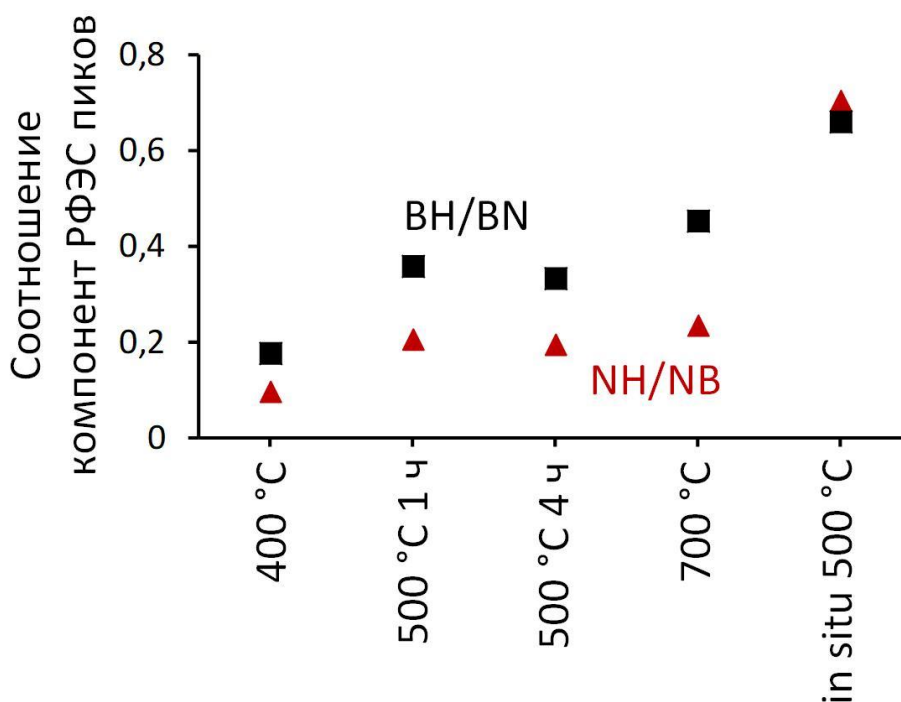


Рисунок 16 Отношение компонент РФЭС, соответствующих связям BN, BN в B1s и NH, NB и N1s для образцов FePt/BN после различных режимов отжига в водороде.

Стоит отметить, что анализ образца чистых НЧ BN, подвергнутого отжигу в водороде, также указывает на накопление водорода в h-BN. Однако интенсивность соответствующих связей согласно результатам РФЭС оказывается ниже на 20–40 %. Это позволяет оценить вклад НЧ FePt как центров диссоциации H_2 и источника атомарного водорода, диффундирующего к носителю.

Установленный механизм переноса водорода объясняет снижение температуры химического упорядочения FePt. Происходит непрерывный переток атомарного водорода с поверхности НЧ FePt к h-BN. В результате этого поверхность биметаллических наночастиц не насыщается водородом, напротив, остается свободной для адсорбции новых молекул H_2 , с последующей активацией и передачей к носителю. Причем передача водорода может происходить не только по поверхности, но и через объём наночастиц, что повышает подвижность атомов Fe и Pt и снижает температурный барьер перехода $A1 \rightarrow L1_0$. Таким образом, тонкие наноленты h-BN стабилизируют малый размер НЧ FePt (~2 нм) и одновременно стимулируют протекание в них фазового превращения в ходе отжига (Рисунок 17).

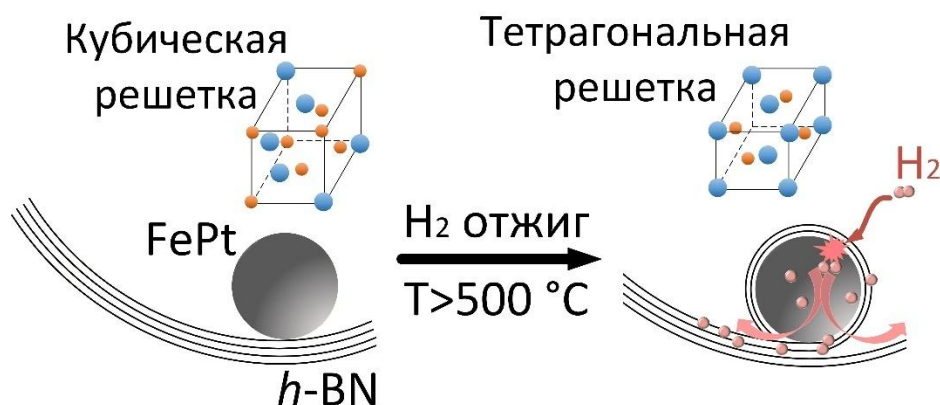


Рисунок 17 Взаимодействие между НЧ FePt и подложкой h-BN в атмосфере водорода при повышенной температуре.

Была установлена роль Pt в образовании промотированных НЧ оксида железа и биметаллических НЧ FePt на поверхности НЧ BN. Введение малого количества платины в среду синтеза увеличивает число центров зародышеобразования, что способствует уменьшению размера частиц оксида железа. Согласно результатам РФА размер области когерентного рассеяния снижается с 8,1 нм (Fe₃O₄/BN) до 5,2 нм (Fe₃O₄(Pt)/BN). При более высоком содержании платины происходит преимущественное формирование биметаллической фазы FePt. Результаты термогравиметрического анализа полученных материалов в атмосфере водорода позволили установить, что для НЧ Fe₃O₄ в интервале 220–350 °C наблюдается стадия восстановления оксида до металлического железа, протекающая интенсивнее в промотированном образце вследствие меньшего размера частиц (выход на плато через ~55 мин против ~100 мин для непромотированного). Образец с НЧ FePt демонстрирует медленный прирост массы, отвечающий хемосорбции водорода на биметаллической поверхности.

Механизм стабилизации биметаллических НЧ носителем в виде НЧ BN был изучен методом *in situ* ПЭМ с нагревом образца в колонне микроскопа (Рисунок 18). Исходные НЧ FePt размером 1–2 нм начинают спекаться при 400 °C, однако большая часть частиц сохраняет размер менее 10 нм вплоть до 700 °C. При 900 °C структура материала перестает заметно меняться.

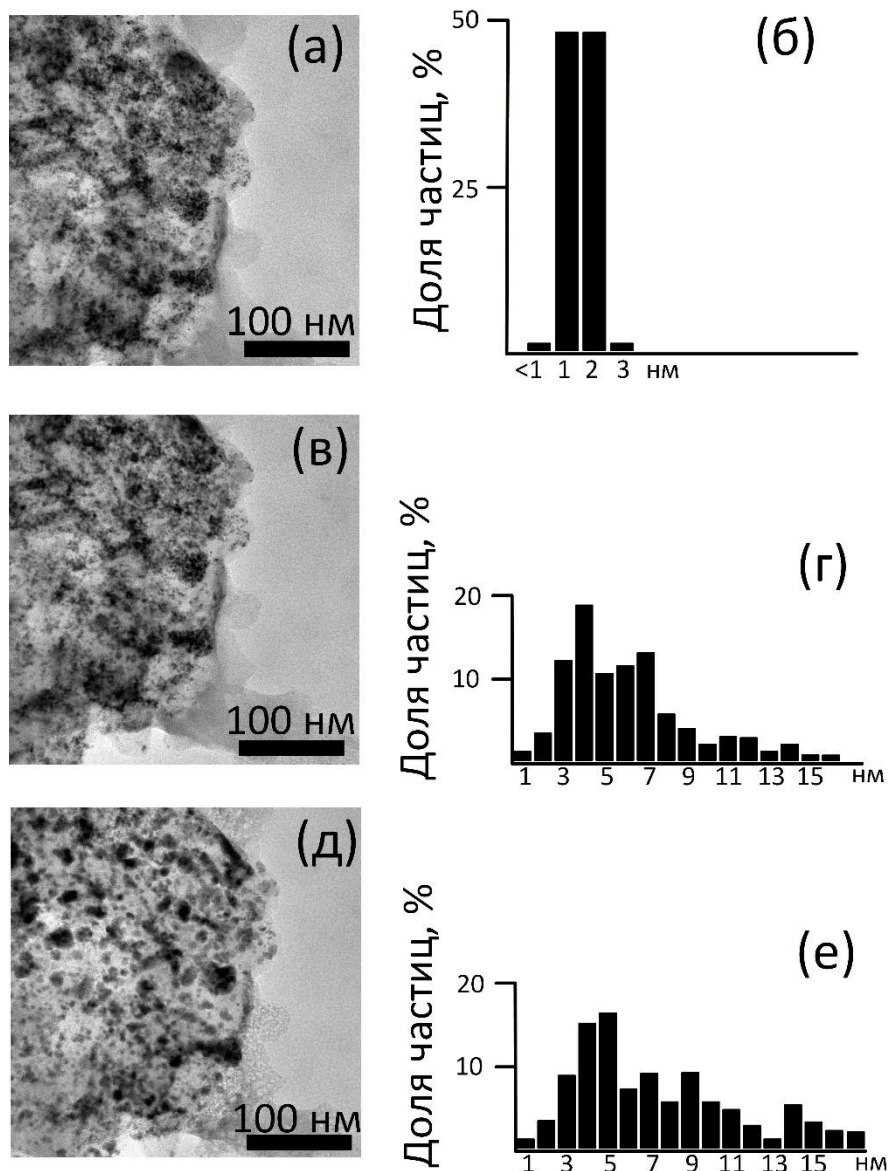


Рисунок 18 ПЭМ изображения (а,в,д) и соответствующие им распределения НЧ FePt по размерам образца FePt/BN, нагретого *in situ* в колонне ПЭМ до температур 400 °С (а), 700 °С (в) и 900 °С (д).

Увеличившиеся в размере НЧ FePt при этом оказываются окружены тонким слоем h-BN толщиной 2–4 атомных плоскости, препятствующих их дальнейшему росту (Рисунок 19). Таким образом, эффективность данного механизма стабилизации зависит как от условий нагрева, так и от концентрации НЧ FePt на поверхности НЧ BN.

Результаты каталитических испытаний позволили подчеркнуть вклад носителя. Скорость гидрирования CO_2 для FePt/BN достигает $918,64 \text{ моль } \text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что в пять раз превышает значение для НЧ FePt без носителя ($160,29 \text{ моль } \text{CO}_2 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). При 345 °С конверсия CO_2 для FePt/BN составляет 25 %, для $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Pt})/\text{BN}$ – 2,4 % и для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BN}$ – 1,9 %.

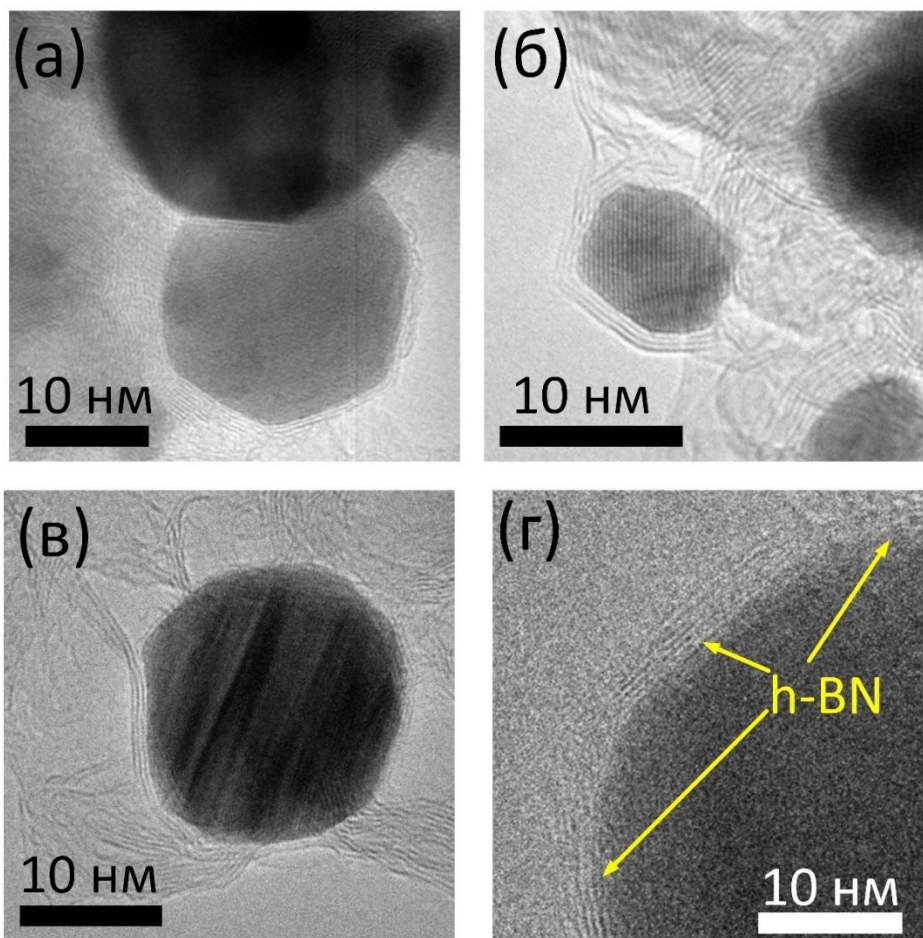


Рисунок 19 ПЭМ изображения высокого разрешения образца FePt/BN после in situ нагрева в колонне ПЭМ, иллюстрирующие формирование структур типа «ядро–оболочка».

Шестая глава посвящена изучению универсальности h-BN как носителя для широкого спектра активных фаз в гидрировании CO_2 . Изучены процессы фазообразования в каталитически активных частицах при участии h-BN в ходе шарового размола, рассмотрено взаимодействие h-BN с промежуточным соединением со слоистой структурой (ферригидритом), а также с одиночными атомами железа, активными фазами в форме частиц благородных металлов и многокомпонентного высокоэнтропийного оксида.

На примере системы Fe/BN показано, что h-BN может участвовать в процессах фазообразования каталитически активных частиц в ходе высокоэнергетического шарового размола. Размол по менее интенсивному режиму (300 об/мин, 8 ч) вызывает диспропорционирование оксида FeO с образованием металлического железа и магнетита Fe_3O_4 . Более интенсивный размол (500 об/мин, 8 ч) приводит к образованию нитрида железа $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$. Азот для образования нитрида происходит из решетки h-BN, которая претерпевает частичное разложение, что повышает дефектность носителя. При активации в смеси CO_2/H_2

нитридная фаза превращается в карбиды железа Fe_3C и Fe_5C_2 , что приводит к смещению селективности от CO к углеводородам. Таким образом, интенсивность размола позволяет регулировать тип активной фазы и распределение продуктов реакции.

Изучено взаимодействие h-BN с промежуточным соединением со слоистой структурой, ферригидритом. Показано, что введение железа в форме слоистой фазы позволяет достичь высокой однородности распределения образующихся в ходе последующей активации НЧ на основе Fe. В рамках этого исследования также изучено влияние малых добавок серебра на процессы зародышеобразование наночастиц железа. Показано, что при малом содержании серебра его отдельные атомы и кластеры выступают в качестве центров зародышеобразования и обеспечивают наименьший размер наночастиц железа (~8 нм после активации) и наибольшую каталитическую активность. При повышенном содержании серебра в ходе активации формируются структуры ядро–оболочка Fe@Ag , снижающие доступность активных центров железа. Об этом свидетельствует изменение сигналов серебра и железа в спектрах РФЭС. В случае образца с более высоким содержанием серебра интенсивность сигнала железа $\text{Fe}2p$ резко падает по сравнению с образцом с малыми добавками Ag. Учитывая, что согласно результатам ЭДС содержание железа в обоих образцах сопоставимо, такое падение сигнала от поверхностного слоя связано с эффектом экранирования, что согласуется с образованием оболочек Fe@Ag . Эта структурная особенность отражается и на функциональных свойствах материала: наиболее высокие каталитические характеристики наблюдаются для образца с малыми добавками серебра, затем следует образец без добавок и наконец образец с более высоким содержанием серебра. Низкая активность последнего связана с закрытием активных центров железа оболочками серебра.

Было показано, что НЧ BN перспективны как носитель активной фазы и в форме отдельных атомов железа. Одноатомный катализатор Fe/BN, полученный термической обработкой осажденных на поверхности НЧ BN фталоцианинов железа, содержал равномерно распределённые одиночные атомы железа с поверхностной плотностью ~10–13 атомов на 100 nm^2 (Рисунок 20). Кристаллические фазы на основе железа в образце по данным РФА не наблюдались. Удельная активность в гидрировании CO_2 достигает ~0,8 моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{ Fe} \cdot \text{ч}^{-1}$, что превышает значения, характерные для многих систем с активной фазой в виде наночастиц. Высокая производительность катализатора связана с тем, что практически каждый атом железа доступен для реакции и выступает активным центром. Основным продуктом реакции являлся CO.

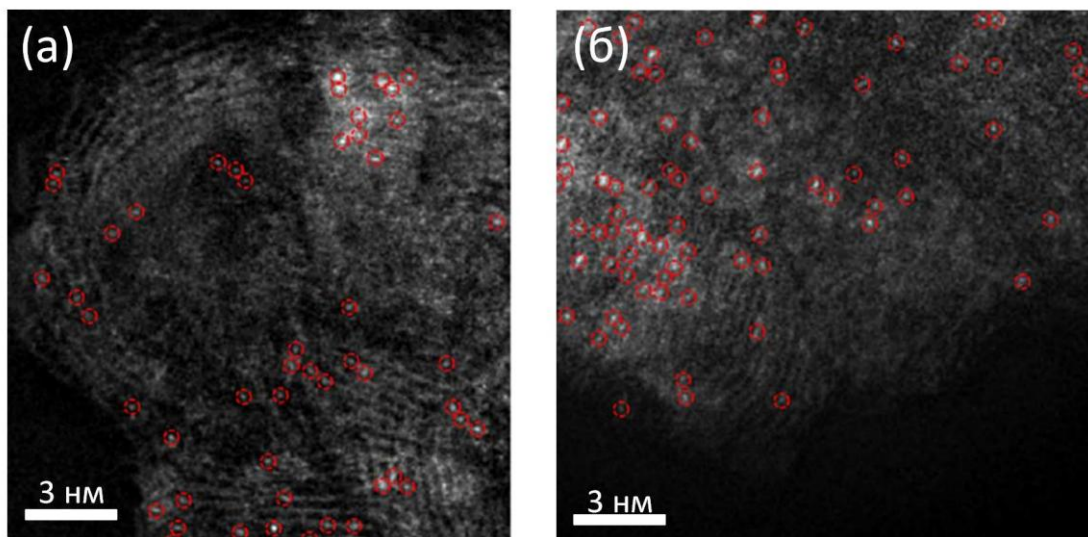


Рисунок 20 СПЭМ изображения различных участков образца одноатомного катализатора на основе Fe и h-BN.

Проведено сравнение НЧ Au и Pt на исходных и предварительно окисленных НЧ BN в гидрировании CO_2 . Основным продуктом на всех системах является CO, образующийся по обратной реакции водяного газа. Pt/BN проявляет более высокую активность по сравнению с Au/BN во всём интервале температур. Это связано с более интенсивной диссоциативной хемосорбцией водорода на платине и более выраженным взаимодействием с носителем. Предварительное окисление носителя повышает адсорбцию CO_2 гетерогенными материалами (по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения примерно вдвое для систем с Au и на порядок для систем с Pt), что сопровождается ростом каталитической активности. Это отражает разную степень влияния химического состояния НЧ BN на НЧ активной фазы разной природы. Существенно, что более высокая активность на окисленном носителе достигается при меньшем содержании активной фазы (по данным ИСП-МС), что указывает на определяющую роль химического состояния поверхности. Кислородсодержащие группы B–O и дефекты окисленного носителя выступают дополнительными центрами адсорбции CO_2 . Селективность гетерогенных материалов определяется природой активной фазы: в случае НЧ Au продуктом является преимущественно CO, что обусловлено менее интенсивной активацией водорода, в случае НЧ Pt происходит более глубокое гидрирование, среди продуктов наблюдается метан, более тяжелые углеводороды и метанол.

В заключение рассмотрено взаимодействие НЧ BN с НЧ многокомпонентной активной фазы на примере высокоэнтропийного оксида (ВЭО) $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$ со структурой шпинели, в котором пять металлов и кислород находятся в однофазном состоянии. Наночастицы оксида получали золь-гель-методом с последующим

прокаливанием. Результаты СПЭМ высокого разрешения позволили установить межплоскостное расстояние 0,473 нм, характерное для плоскости (111) $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$. Результаты ЭДС-картирования подтвердили равномерное распределение всех пяти металлов в полученных частицах (Рисунок 21). Полученные наночастицы наносили на поверхность h-BN путем ультразвуковой обработки. Проводили сравнение каталитических свойств НЧ ВЭО без носителей и полученного гетерогенного материала. Было показано, что частицы без носителя позволяют достичь величины конверсия CO_2 46% при 380 °С, в то время как для частиц на поверхности НЧ BN эта величина составляет около 20 %. Стоит отметить, что для частиц без носителя полученный результат близок к предельному теоретически достижимому значению при данных условиях реакции ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 2$).

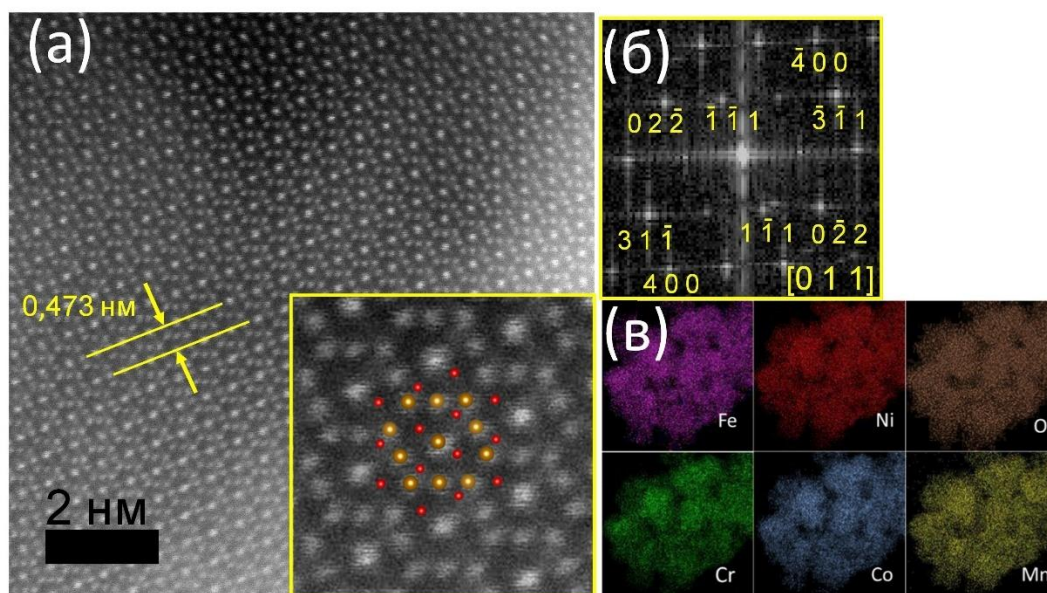


Рисунок 21 СПЭМ изображение атомного разрешения (а), соответствующий ему FFT паттерн (б) и карты распределения элементов для образца НЧ ВЭО (в).

Причины сниженной активности системы ВЭО/BN были установлены в ходе испытаний на стабильность в течение 48 ч при 320 °С. Наночастицы ВЭО без носителя сохраняют высокую конверсию (~45 %) на протяжении всего времени испытаний, что свидетельствует об их высокой стабильности. В случае ВЭО/BN в течение первых примерно 24 ч конверсия остаётся низкой, после чего начинает устойчиво возрастать, достигая к концу испытаний (следующие 24 ч) 15 % без выхода на плато (Рисунок 22). Можно предположить, что образец обладает продолжительным инкубационным периодом, обусловленным тем, что носитель замедляет восстановление наночастиц оксида. Это может быть связано с переносом водорода от оксидных частиц к дефектной поверхности h-BN. По ходу испытаний наблюдается изменение селективности. При низкой конверсии в начале

испытаний преобладает CO, образующийся по механизму обратной реакции водяного газа. По мере завершения инкубационного периода основным продуктом становится метан, получаемый по процессу Сабатье. Таким образом, роль носителя оказывается двойственной: h-BN стабилизирует структуру оксида и препятствует агломерации, но одновременно замедляет его восстановление и выход катализатора на рабочий режим.

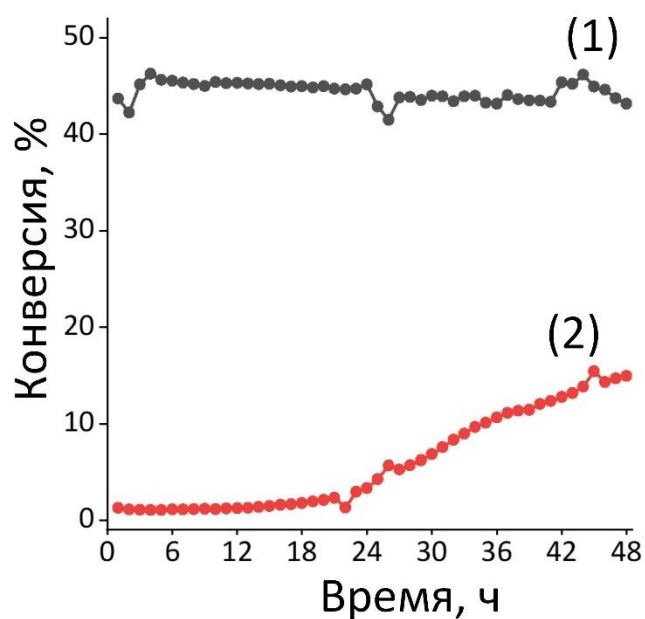


Рисунок 22 Зависимость конверсии CO₂ от времени испытаний при 320 °C образцов НЧ ВЭО (1) и гетерогенных структур ВЭО/BN.

Заключение и выводы

В настоящей работе проведено систематическое исследование гексагонального нитрида бора в качестве носителя активных фаз различной природы в окислительных и восстановительных каталитических процессах. Исследованы активные фазы на основе однокомпонентных металлических, биметаллических, оксидных, многокомпонентных частиц и отдельных атомов в реакциях окисления CO, гидрирования CO₂, а также связанных процессах (окисление и риформинг метанола). Установлены закономерности влияния химического состояния поверхности, дефектной структуры и морфологии h-BN на формирование и структурное состояние активной фазы, а также на её поведение в условиях каталитического процесса.

1. Химическое состояние поверхности h-BN определяет характер взаимодействия носителя с активной фазой и её каталитические свойства. В системе Ag/BN, окисление поверхности с образованием слоя B₂O₃ и групп В–О позволяет регулировать концентрацию формирующихся наночастиц Ag и приводит к формированию границы раздела В–О–Ag, на которой создаются условия для адсорбции и активации молекулярного кислорода, что определяет повышение активности Ag/BN в окислении CO и достижение 100% конверсии CO и метанола при температуре ~200 °C. Показано, что новые активные границы раздела могут быть созданы путем формирования на поверхности h-BN второго компонента, такого как MgO. В присутствии MgO адсорбированный кислород проявляет большую электрофильность и активность, поэтому система Ag/MgO/BN превосходит Ag/BN по каталитическим свойствам в реакции окисления CO. Предварительное окисление поверхности повышает адсорбцию CO₂ на катализаторах Pt/BN и его активность в гидрировании CO₂.
2. Дефектная структура и морфология h-BN определяют формирование, распределение и стабильность активной фазы. Наночастицы h-BN в форме изогнутых нанолистов ограничивают рост наночастиц Ag и FePt. Установлено, что наночастицы h-BN более эффективны в стабилизации наночастиц Ag по сравнению с микрочастицами h-BN. Наночастицы h-BN ограничивают рост наночастиц Ag, в результате чего их средний размер составляет 10–15 нм, в то время как на поверхности микрочастиц их размер составляет 30–40 нм. Установлен механизм стабилизации наночастиц FePt изогнутыми слоями h-BN с образованием незамкнутых оболочек FePt@BN, который препятствует укрупнению активной фазы и обеспечивает высокую конверсию в гидрировании CO₂ на уровне 33% при кратковременных испытаниях при 380 °C.
3. Показана возможность синтеза одноатомных (Pt, Fe) катализаторов на основе h-BN и BNO. Одноатомные катализаторы Pt/BNO и Fe/BN проявляют выраженную

каталитическую активность, достигая производительности в $\sim 0,8$ моль $\text{CO}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{Fe} \cdot \text{ч}^{-1}$ в гидрировании CO_2 и $1270,6$ моль $\text{CO} \cdot \text{г}^{-1} \text{Pt} \cdot \text{ч}^{-1}$ при 400°C в окислении CO . Высокая активность материала обусловлена наиболее полным участием атомарно диспергированной активной фазы в каталитическом процессе.

4. Установлено, что h-BN инициирует процесс переноса водорода между активной фазой и носителем. Частицы h-BN выполняют функцию резервуара водорода, а наночастицы FePt обеспечивают его диссоциацию и передачу. Перенос водорода к носителю снижает температуру химического упорядочения FePt и способствует формированию фазы L_{10} , что свидетельствует о влиянии носителя не только на дисперсность активной фазы, но и на протекание в ней фазовых превращений. Формирование упорядоченной фазы L_{10} сказывается на каталитических свойствах, причём по-разному в зависимости от морфологии носителя. На микрочастицах BN упорядочение в укрупнённых НЧ FePt сопровождается ростом конверсии в ходе длительных испытаний (от $\sim 13,5$ до $\sim 18\%$), тогда как на наночастицах BN высокая стабилизирующая способность носителя удерживает активную фазу в неизменном состоянии, и материал сохраняет стабильно высокую конверсию ($\sim 21\%$) без снижения на всём периоде испытаний. Этот механизм играет важную роль при выборе условий активации. Так, активация FePt/BN в водороде приводит к падению каталитических свойств и достижению полной конверсии CO при $\sim 250^\circ\text{C}$, что связано с адсорбцией водорода на активных центрах. В то же время активация в среде гелия позволяет достичь 100% конверсии CO уже при $\sim 150^\circ\text{C}$, причём температура начала реакции составляет менее 100°C , что характеризует FePt/BN как низкотемпературный катализатор окисления CO .
5. Установлено, что h-BN перспективен в качестве носителя широкого спектра активных фаз в окислительных и восстановительных процессах. Для систем на основе Ag, Au, Pt, FePt, Fe_3O_4 , Ni–Cu, Fe и высокоэнтропийного оксида показана возможность управления дисперсностью, фазовым состоянием, устойчивостью и каталитическими свойствами активной фазы. При этом характер взаимодействия h-BN с активной фазой определяется её природой. На примере системы ВЭО/BN, где в качестве активной фазы выступают наночастицы высокоэнтропийного оксида $(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$ показано, что стабилизация активной фазы сопровождается замедлением её восстановления и формированием инкубационного периода активации. При длительных испытаниях при 320°C инкубационный период, в ходе которого конверсия CO_2 не превышает 5% длится около 24 ч, после чего конверсия возрастает и за следующие 24 ч достигает 15%.

Статьи по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах

1. Konopatsky A., Leybo D., Firestein K., Popov Z., Bondarev A., Manakhov A., Permyakova E., Shtansky D., Golberg D. Synthetic routes, structure and catalytic activity of Ag/BN nanoparticle hybrids toward CO oxidation reaction // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 368. – P. 217–227. – DOI: 10.1016/j.jcat.2018.10.016.
2. Konopatsky A., Firestein K., Leybo D., Popov Z., Larionov K., Steinman A., Kovalskii A., Matveev A., Manakhov A., Sorokin P., Golberg D., Shtansky D. BN nanoparticle/Ag hybrids with enhanced catalytic activity: theory and experiments // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – Vol. 8. – P. 1652–1662. – DOI: 10.1039/C7CY02207G.
3. Konopatsky A., Firestein K., Leybo D., Sukhanova E., Popov Z., Fang X., Manakhov A., Kovalskii A., Matveev A., Shtansky D., Golberg D. Structural evolution of Ag/BN hybrids via polyol-assisted fabrication process and their catalytic activity in CO oxidation // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – P. 6460–6470. – DOI: 10.1039/C9CY01464K.
4. Kovalskii A., Matveev A., Popov Z., Volkov I., Sukhanova E., Lytkina A., Yaroslavtsev A., Konopatsky A., Leybo D., Bondarev A., Shchetinin I., Firestein K., Shtansky D., Golberg D. (Ni,Cu)/hexagonal BN nanohybrids – new efficient catalysts for methanol steam reforming and carbon monoxide oxidation // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 395. – Art. 125109. – DOI: 10.1016/j.cej.2020.125109.
5. Konopatsky A., Leybo D., Firestein K., Chepkasov I., Popov Z., Permyakova E., Volkov I., Kovalskii A., Matveev A., Shtansky D., Golberg D. Polyol synthesis of Ag/BN nanohybrids and their catalytic stability in CO oxidation reaction // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol. 12. – P. 1–8. – DOI: 10.1002/cctc.201902257.
6. Konopatsky A., Firestein K., Evdokimenko N., Kustov A., Baidyshev V., Chepkasov I., Popov Z., Matveev A., Shchetinin I., Leybo D., Volkov I., Kovalskii A., Golberg D., Shtansky D. Microstructure and catalytic properties of Fe₃O₄/BN, Fe₃O₄(Pt)/BN, and FePt/BN heterogeneous nanomaterials in CO₂ hydrogenation reaction: experimental and theoretical insights // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 402. – P. 130–142. – DOI: 10.1016/j.jcat.2021.08.026.
7. Konopatsky A., Firestein K., Volkov I., Leybo D., Kalinina V., Golberg D., Shtansky D. New heterogeneous nanostructured catalysts based on transition metal nanoparticles and hexagonal boron nitride // *Technical Physics Letters*. – 2021. – Vol. 42, No. 11. – P. 792–795. – DOI: 10.1134/S1063785021080186.
8. Kovalskii A., Volkov I., Evdokimenko N., Tkachenko O., Leybo D., Chepkasov I., Popov Z., Matveev A., Manakhov A., Permyakova E., Konopatsky A., Kustov A., Golberg D.,

- Shtansky D. Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 303. – Art. 120891. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120891.
9. Konopatsky A., Kalinina V., Savchenko A., Leybo D., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Bondarev A., Polčák J., Shtansky D. Structure, magnetic and adsorption properties of novel FePt/h-BN heteromaterials // *Nano Research*. – 2022. – Vol. 16. – P. 1473–1481. – DOI: 10.1007/s12274-022-4672-0.
 10. Shtansky D., Matveev A., Permyakova E., Leybo D., Konopatsky A., Sorokin P. Recent progress in fabrication and application of BN nanostructures and BN-based nanohybrids // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, No. 16. – Art. 2810. – DOI: 10.3390/nano12162810.
 11. Leybo D., Firestein K., Evdokimenko N., Ryzhova A., Baidyshev V., Chepkasov I., Popov Z., Kustov A., Konopatsky A., Golberg D., Shtansky D. Ball-milled processed, selective Fe/h-BN nanocatalysts for CO₂ hydrogenation // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – Vol. 5, No. 11. – P. 16475–16488. – DOI: 10.1021/acsanm.2c03540.
 12. Konopatsky A., Leybo D., Kalinina V., Zilberberg I., Antipina L., Sorokin P., Shtansky D. Synergistic catalytic effect of Ag and MgO nanoparticles supported on defective BN surface in CO oxidation reaction // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 2. – Art. 470. – DOI: 10.3390/ma16020470.
 13. Matveev A., Firestein K., Konopatsky A., Volkov I., Leybo D., Koskin A., Vedyagin A., Golberg D., Sorokin P., Shtansky D. Oxygen-containing hexagonal boron nitride with an extremely small amount of Pt in CO oxidation // *Materials Letters*. – 2023. – Vol. 337. – Art. 133995. – DOI: 10.1016/j.matlet.2023.133995.
 14. Leybo D., Ryzhova A., Matveev A., Firestein K., Tarakanov P., Konopatsky A., Trigub A., Sukhanova E., Popov Z., Golberg D., Shtansky D. Iron phthalocyanine derived Fe₁/h-BN single atom catalysts for CO₂ hydrogenation // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2023. – Vol. 11, No. 22. – P. 11874–11888. – DOI: 10.1039/D3TA00356F.
 15. Konopatsky A., Kustov A., Evdokimenko N., Shesterkina A., Varlamova L., Teplyakova T., Leybo D., Antipina L., Sorokin P., Fang X., Shtansky D. Layered ferrihydrite and BN nanoparticle heterostructures doped with Ag for CO₂ hydrogenation // *ACS Applied Nano Materials*. – 2024. – Vol. 7, No. 9. – P. 10257–10267. – DOI: 10.1021/acsanm.4c00718.
 16. Kokina K., Konopatsky A., Chikanova E., Barilyuk D., Teplyakova T., Leybo D., Sukhanova E., Popov Z., Antonov A., Boeva O., Efimov S., Shtansky D. Does high-entropy oxide (CrMnFeCoNi)₃O₄ catalyst require support to improve performance in CO₂ hydrogenation? // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2024. – Vol. 85. – P. 168–181. – DOI: 10.1016/S1872-2067(26)65030-9.

17. Konopatsky A., Kalinina V., Barilyuk D., Shtansky D. Polyol synthesis of bimetallic FePt nanoparticles over h-BN substrate // *Materials Science Forum*. – 2024. – Vol. 1128. – P. 51–56. – DOI: 10.4028/p-Jz9WEV.
18. Konopatsky A., Kalinina V., Barilyuk D., Shtansky D. Effect of the activation environment on the thermocatalytic properties of bimetallic nanoparticles on hexagonal boron nitride surfaces // *Technical Physics Letters*. – 2025. – Vol. 51, No. 11. – P. 57–60. – DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60490.20212.
19. Konopatsky A., Teplyakova T., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Shtansky D. Oxidation peculiarities and defects formation in h-BN micro- and nanoparticles // *Journal of Materials Science*. – 2026. – Vol. 61, No. 31. – P. 22644–22658. – DOI:10.1007/s10853-026-13169-x.
20. Konopatsky A., Leybo D., Ryzhova A., Teplyakova T., Baryliuk D., Chikanova E., Sukhanova E., Baidyshev V., Popov Z., Shtansky D. CO₂ hydrogenation over bimetallic FePt nanoparticles supported by defective h-BN // *Materials Chemistry and Physics*. – 2026. – Vol. 352. – Art. 132058. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2026.132058.

Объекты интеллектуальной собственности (ноу-хау)

1. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В. Способ синтеза и термической обработки биметаллических каталитически активных наночастиц на поверхности носителя на основе гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 05-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
2. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Котякова К.Ю., Кутжанов М.К., Штанский Д.В. Способ получения наноразмерного порошка гексагонального нитрида бора путём высокоэнергетического шарового размолла. Ноу-хау № 06-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
3. Конопацкий А.С., Кокина К.А., Барилук Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В. Способ синтеза и активации катализаторов на основе высокоэнтропийного оксида (CrFeCoNiMn)₃O₄ и гетероструктуры (CrFeCoNiMn)₃O₄/TiO₂ для эффективного гидрирования углекислого газа. Ноу-хау № 07-774-2026 ОИС от 01.07.2026.
4. Волков И.Н., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Конопацкий А.С., Штанский Д.В. Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/BN. Ноу-хау № 5-457-2022 ОИС от 05.04.2022.
5. Матвеев А.Т., Штанский Д.В., Ковальский А.М., Конопацкий А.С., Пермязова Е.С., Корте Шакти Тая, Волков И.Н. Способ получения нанокристаллического гексагонального нитрида бора. Ноу-хау № 13-457-2019 ОИС от 09.12.2019.

6. Штанский Д.В., Матвеев А.Т., Ковальский А.М., Штейнман А.Э., Конопацкий А.С. Способ получения наногибридных катализаторов BN/Ag. Ноу-хау № 14-457-2017 ОИС от 15.11.2017.

Акты внедрения и акты испытаний

Практическая применимость результатов диссертационной работы подтверждается актами испытаний и актами внедрения, полученными от ООО «ТЕРМОКЕМ» и ООО «Фирма «Аэротест». Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс НИТУ МИСИС.