

06 Влияние среды активации на термокаталитические свойства биметаллических наночастиц на поверхности гексагонального нитрида бора

© А.С. Конопацкий, В.В. Калинина, Д.В. Барилюк, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия
E-mail: konopatskiy@isis.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 12 марта 2025 г.

Принято к публикации 13 марта 2025 г.

Изучено влияние среды активации гетерогенных наноструктурных катализаторов на основе биметаллических наночастиц FePt и слоистой подложки гексагонального нитрида бора *h*-BN на их каталитические характеристики в реакции окисления монооксида углерода. Структура материала изучена методом просвечивающей/сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии в режиме элементного картирования. Химическое состояние поверхности образцов после активации исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. Показано, что выбор среды активации (водород/гелий) существенно влияет на температуру конверсии CO.

Ключевые слова: наноматериалы, катализ, окисление CO, активация.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60490.20212

Реакция окисления CO играет важную роль как в изучении фундаментальных вопросов катализа, выступая в роли модельной реакции [1,2], так и в промышленно и экологически значимых процессах, так как монооксид углерода является одним из основных компонентов многих вредных выбросов. Достижение высоких характеристик в реакции термокаталитического окисления CO во многом зависит от выбора режима активации катализатора. Корректно подобранная схема активации позволяет достичь более высоких значений конверсии CO, а также стабильности катализатора [3]. Во многих случаях активацию катализатора проводят в атмосфере водорода [4].

Гексагональный нитрид бора (*h*-BN) привлекает все большее внимание в качестве перспективной подложки для каталитически активных частиц. Материалы на его основе показывают высокие характеристики во многих термокаталитических [5] и фотокаталитических процессах [6].

Ранее было показано, что активация биметаллических наночастиц FePt на поверхности подложки *h*-BN в среде водорода позволила достичь 100% конверсии при температуре 250 °C [7]. Было отмечено, что активация FePt/BN в данной среде приводит к частичному химическому упорядочению в структуре FePt, что может иметь положительное влияние на конверсию CO. В настоящей работе исследовано влияние активации FePt/BN в инертной среде гелия на каталитические свойства материала. Особое внимание уделено изучению химического состояния поверхности катализаторов после различных режимов активации.

Синтез наночастиц FePt был проведен в суспензии наночастиц *h*-BN, полученных методом шарового размолла, в этиленгликоле. Суспензию наночастиц *h*-BN получали

путем ультразвукового диспергирования 200 mg порошка *h*-BN в 100 ml этиленгликоля при помощи погружного титанового сонотрода в течение 10 min при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После этого суспензию перемешали в двугорлую колбу и помещали в колбонагреватель. В условиях низкоинтенсивной ультразвуковой обработки, а также постоянного продувания суспензии потоком аргона температуру суспензии доводили до 170 °C. После этого в суспензию добавляли последовательно раствор хлорплатиновой кислоты, раствор хлорида железа (III) в мольном соотношении 1:9 и 2 g NaOH в течение 2 min. После охлаждения среды синтеза до комнатной температуры проводили отгонку и промывку образца в дистиллированной воде на лабораторной центрифуге со скоростью 10 000 rpm.

Изучение микроструктуры и распределения элементов полученного материала проводили методами просвечивающей/сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/СПЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JEM2100. Химическое состояние поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФС) на установке AXIS Supra surface analysis instrument для образцов, подвергнутых активации в каталитическом реакторе. После активации и охлаждения реактора до комнатной температуры образцы были перемещены в пластиковые пробирки, предварительно заполненные аргоном, с отвинчивающейся крышкой, уплотненной парафиллом с целью снижения времени экспозиции образцов на воздухе. Анализ образцов методом РФС проводили после их изъятия из реактора.

Активацию образцов, а также последующее изучение конверсии CO в ходе реакции окисления проводили в проточном кварцевом реакторе. Для этого использовали

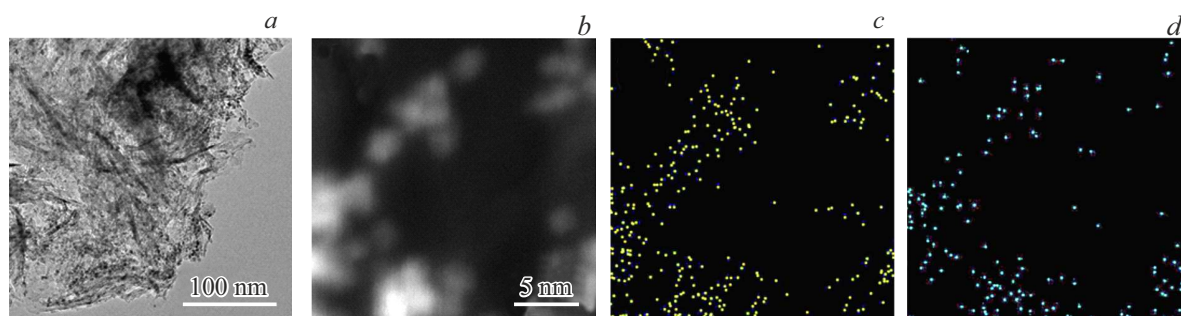


Рис. 1. Обзорное ПЭМ-изображение (а), СПЭМ-изображение (b) и соответствующие ему карты распределения элементов Fe (c), Pt (d) образца FePt/BN.

50 mg навеску образца FePt/BN. Предварительно перед загрузкой в реактор навеску образца диспергировали кварцевыми гранулами фракции 200–300 μm до суммарного объема 2 ml. Активацию проводили при температуре 500 °C в течение 4 h в потоке водорода, а также при тех же условиях в потоке гелия. По завершении активации и охлаждения реактора до комнатной температуры, которое занимало приблизительно 5 h, состав газового потока меняли на следующий: 5.6 % CO, 11.1 % O₂, 83.3 % He (43 200 ml · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹), величина потока составляла 36 ml/min. Давление в реакторе составляло 1 atm. После этого проводили нагрев реактора до 300 °C. Скорость нагрева во всех случаях составляла 2 °C/min. Изучение продуктов реакции при различных температурах проводили на масс-спектрометре ThermoStar. Конверсию монооксида углерода определяли как

$$X = 1 - \frac{Q_{\text{CO}}^f}{Q_{\text{CO}}^s},$$

где Q_{CO}^s — исходный поток CO, а Q_{CO}^f — поток CO на выходе из реактора.

На рис. 1 представлены результаты изучения структуры полученных гетерогенных FePt/BN-катализаторов. Обзорное ПЭМ-изображение (рис. 1, а) показывает, что образец представлен множеством тонких (как правило, толщиной менее 10 nm) и протяженных (свыше 100 nm) изогнутых листов *h*-BN, на которых равномерно распределены биметаллические наночастицы FePt. Подобная морфология частиц *h*-BN обусловлена способом их получения, а именно шаровым размолотом порошка микронных частиц *h*-BN, имевших средний диаметр около 5 μm и толщину 200–300 nm. Более детальный анализ структуры был проведен при большем увеличении в режиме СПЭМ (рис. 1, b). СПЭМ-изображение показывает, что средний размер частиц FePt составляет около 2 nm.

Следует также отметить, что практически все частицы на изображении имеют схожий фазовый контраст, что позволяет предположить, что они являются частицами одного типа. Карты распределения элементов (рис. 1, c, d), соответствующие полученному СПЭМ-изображению, показывают, что сигналы от железа и

платины хорошо коррелируют между собой, а также согласуются с распределением частиц на СПЭМ-изображении. Анализ ЭДС-спектра позволил установить следующий химический состав образца (at.%): В — 51.2, N — 44.6, O — 3.6, Fe — 0.3, Pt — 0.3. Это позволяет заключить, что на поверхности порошка *h*-BN были сформированы биметаллические наночастицы FePt эквимолярного состава. Важно отметить, что, как было показано ранее, в результате синтеза на поверхности подложки *h*-BN формируется биметаллическая фаза FePt без заметного количества оксидной фазы [7].

Химическое состояние поверхности частиц FePt/BN после активации в водороде и гелии было изучено методом РФС. Наиболее выраженная разница между образцами наблюдается для спектров Pt 4f (рис. 2). Сигнал Pt 4f расположен на величинах энергии связи в диапазоне от 70 до 77 eV и представлен типичным дублетом Pt 4f_{7/2} и Pt 4f_{5/2}. Основной вклад в сигнал каждого из активированных образцов вносит металлическое состояние платины Pt⁰. Интерес представляет более слабый сигнал, расположенный на большей величине энергии связи. Данный сигнал в спектре Pt 4f может возникнуть в двух случаях: в результате присутствия небольшого количества кислорода на поверхности частиц, а также в результате адсорбции частицами водорода [8]. В обоих случаях возникает дублет, расположенный вблизи энергии связи ~ 77.0 eV (Pt 4f_{7/2}) и ~ 73.5 eV (Pt 4f_{5/2}). Данный пик может быть отнесен как к Pt²⁺, так и к Pt–H. При этом следует отметить, что этот пик имеет малую интенсивность в случае образца, активированного в среде гелия (рис. 2, а), где его вклад в общий сигнал составляет около 15%, и заметно более высокую интенсивность в образце, активированном в среде водорода, где его вклад составляет уже около 32% (рис. 2, b).

С целью проверки предположения о том, что активация в среде водорода приводит к его адсорбции наночастицами FePt на поверхности *h*-BN, была выбрана дополнительная схема активации при более высокой температуре 800 °C и времени выдержки 1 h в атмосфере водорода и гелия. Полученные спектры Pt 4f показали, что, как и ранее, основной вклад в сигнал вносит Pt⁰. Однако интенсивность Pt²⁺ в случае об-

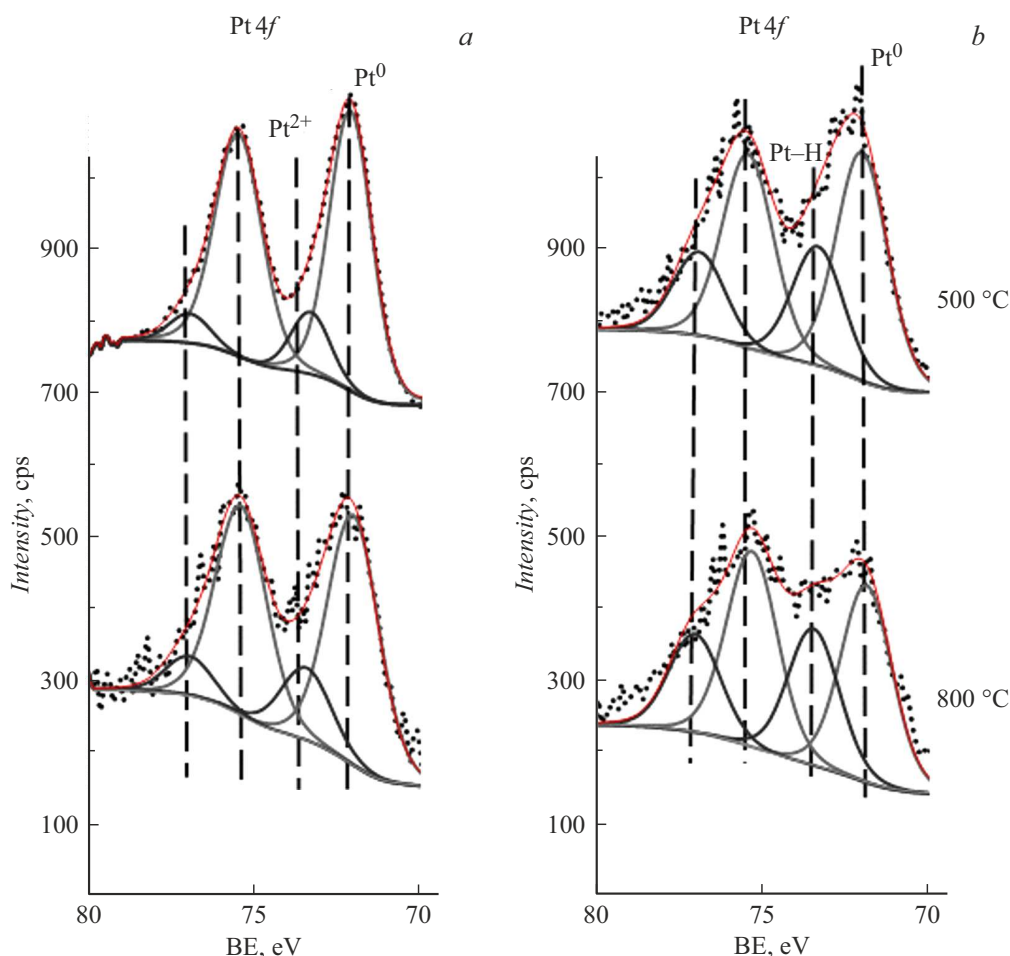


Рис. 2. РФС-спектры Pt 4f для образца FePt/BN, активированного при различных температурах в среде гелия (a) и водорода (b).

разца, активированного в гелии, остается практически неизменной. Также практически не меняется доля этого компонента в общем сигнале ($\sim 17\%$). При этом интенсивность сигнала, связанного с адсорбцией водорода в образце, активированном в атмосфере H_2 , возрастает заметно; ее доля достигает 38% . Таким образом, можно заключить, что активация образца FePt/BN в среде H_2 приводит к адсорбции водорода на поверхности биметаллических частиц предположительно в атомарном виде. Ввиду низкого содержания активной фазы и меньшей чувствительности метода РФС к железу определенные выводы о химическом состоянии железа сделать затруднительно. Отметим, что, согласно данным ПЭМ-анализа, в результате активации образцов происходит незначительная агломерация наночастиц FePt, в результате чего их средний размер возрастет до 3.2 nm в случае образца, активированного при 500°C , и до 4.5 nm в случае образца, активированного при 800°C . Согласно результатам ЭДС-анализа, химический состав образцов в результате активации не изменялся.

Результаты каталитических испытаний образцов, активированных как в среде водорода, так и в среде гелия, приведены на рис. 3. Из полученных зависимостей величины конверсии CO от температуры испытаний

видно, что образец, активированный в гелии, достигает 100% конверсии монооксида углерода уже при 156°C , что является очень высоким результатом для катализаторов с малой (менее $1\text{ at.}\%$) загрузкой каталитически активной фазы. При этом образец демонстрирует заметную активность (20% конверсии CO) уже при температуре вблизи 100°C . Таким образом, полученный материал можно отнести к классу низкотемпературных катализаторов для окисления монооксида углерода [9].

Иная ситуация наблюдается для образца, активированного в среде водорода. Полная конверсия CO достигается при заметно более высокой температуре 253°C , а конверсия при низких температурах является незначительной и не превышает 5% . Причина такого изменения каталитических свойств материала может быть связана с адсорбцией на поверхности каталитически активных наночастиц значительного количества водорода. Можно предположить, что в данном случае протекает диссоциативная адсорбция водорода на поверхности наночастиц FePt. Предположительно диссоциация происходит на центрах платины. Также нельзя исключить, что образовавшийся атомарный водород проникает в решетку наночастиц FePt. При проведении каталитических испытаний при низких температурах десорбция H_2

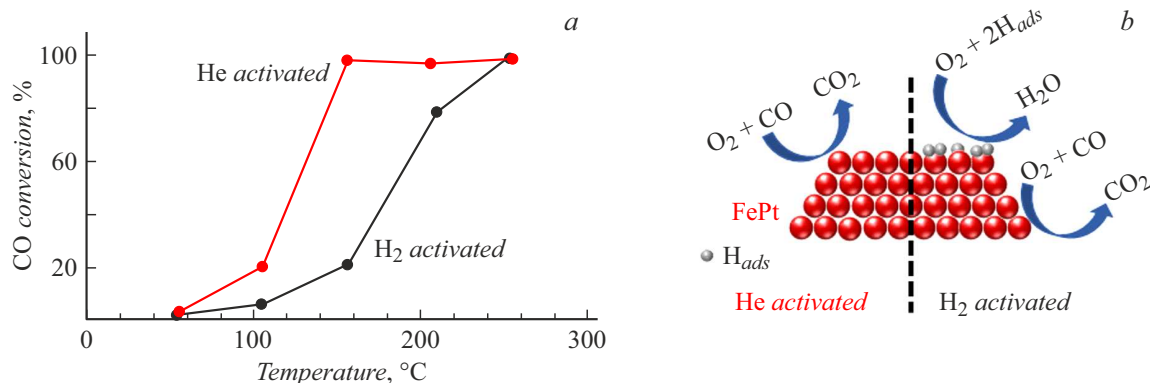


Рис. 3. *a* — конверсия CO на образцах, активированных при 500 °С в течение 4 h в среде водорода и гелия, в зависимости от температуры испытания; *b* — схематическое изображение реакции в зависимости от среды активации.

еще недостаточно интенсивна, что приводит к тому, что активные центры остаются заняты водородом и недоступны для CO и O₂. При более высоких температурах, когда производительность катализатора повышается, фактически имеет место не реакция окисления CO в чистом виде, а так называемая PROX-реакция, т.е. реакция селективного окисления CO в присутствии восстановителя — водорода [10]. В данном случае доля подаваемого в реактор кислорода расходуется не на окисление CO по реакции $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, а на реакцию $2\text{H}_{\text{ads}} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, *b*). Важно отметить, что водород может присутствовать не только на поверхности наночастиц FePt, но и в их структуре, как уже было указано выше, а также в структуре подложки *h*-BN, куда он может попасть по механизму спилловера. В таком случае подложка *h*-BN, обладающая высокой адсорбционной емкостью по водороду, является его источником в зоне реакции. Также можно предположить, что водород, адсорбированный на платине, может провзаимодействовать с кислородом реакционной смеси, что приведет к образованию воды и химическому адсорбированию ее молекул на центрах платины, чем также можно объяснить наблюдаемое снижение каталитических свойств образца, активированного в среде водорода.

Следует подчеркнуть, что предполагаемый процесс можно отнести к PROX-реакции только условно, так как водород не подавали в реактор намеренно, его присутствие обусловлено только адсорбцией на поверхности частиц FePt на этапе активации. Вместе с тем PROX-реакция также имеет важное промышленное значение для технологии очистки водорода от CO, востребованной в области разработки топливных элементов.

Таким образом, было показано, что среда активации FePt/BN существенным образом влияет на каталитические характеристики материала в реакции окисления CO. Более высокая конверсия CO может быть достигнута при активации материала в гелии. Также было установлено, что FePt/BN является перспективным материалом для процесса селективного окисления CO.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 20-79-10286-П).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Doherty, H. Wang, M. Yang, B.R. Goldsmith, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 5772 (2020). DOI: 10.1039/D0CY01316A
- [2] N.K. Soliman, *J. Mater. Res. Technol.*, **8**, 2395 (2019). DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.012
- [3] J.H. Yang, J.D. Henao, M.C. Raphulu, Y. Wang, T. Caputo, A.J. Groszek, M.C. Kung, M.S. Scurrall, J.T. Miller, H.H. Kung, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10319 (2005). DOI: 10.1021/jp050818c
- [4] S. Xie, Y. Lu, K. Ye, W. Tan, S. Cao, C. Wang, D. Kim, X. Zhang, J. Loukusa, Y. Li, Y. Zhang, L. Ma, S.N. Ehrlich, N.S. Marinkovic, J. Deng, M. Flytzan-Stephanopoulos, F. Liu, *Environ. Sci. Technol.*, **58**, 12731 (2024). DOI: 10.1021/acs.est.4c03078
- [5] 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*, **12**, 1691 (2020). DOI: 10.1002/cctc.201902257
- [6] X. Li, J. Zhang, S. Xu, X. Wu, J. Chang, Z. He, *J. Alloys Compd.*, **864**, 158153 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158153
- [7] А.С. Конопацкий, К.Л. Фаерштейн, И.Н. Волков, Д.В. Лейбо, В.В. Калинина, Д.В. Гольберг, Д.В. Штанский, *Письма в ЖТФ*, **47** (16), 10 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51320.18832 [A.S. Konopatskii, K.L. Firestein, I.N. Volkov, D.V. Leibo, V.V. Kalinina, D.V. Golberg, D.V. Shtanskii, *Tech. Phys. Lett.*, **47**, 792 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021080186]
- [8] K.A. Stoerzinger, M. Favaro, P.N. Ross, J. Yano, Z. Liu, Z. Hussain, E.J. Crumlin, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 864 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06953
- [9] R.M. Al Soubaihi, K.M. Saoud, J. Dutta, *Catalysts*, **8**, 660 (2018). DOI: 10.3390/catal8120660
- [10] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.*, **2**, 1165 (2012). DOI: 10.1021/cs200418w