

На правах рукописи

КОРОБОВА Арина Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ
РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛЕН-АММИАЧНЫХ СМЕСЕЙ**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Подъячева Ольга Юрьевна**,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **Булусева Любовь Геннадьевна**,
доктор химических наук, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Харламова Тамара Сергеевна,
кандидат химических наук ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доцент кафедры физической и коллоидной химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Защита состоится "18" мая 2022 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.1 ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"30" марта 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета, д.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Углеродные наноматериалы, допированные азотом (N-УНМ), в настоящее время рассматриваются в качестве эффективного инструмента для синтеза нанесенных металлических катализаторов с управляемыми характеристиками в отношении дисперсности и электронного состояния металлов. N-УНМ представляют собой широкий класс различных по структуре и морфологии материалов, включающий в себя азотсодержащие графен, углеродные нановолокна и нанотрубки, мезо- и микропористые разупорядоченные углеродные материалы, графитоподобный нитрид углерода и др.

В настоящее время для синтеза N-УНМ, в том числе углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ), наиболее широко применяются методы, основанные на химическом газофазном осаждении или постобработке исходных углеродных наноматериалов (УНМ) азотсодержащими соединениями. Химическое газофазное осаждение на металлических катализаторах является предпочтительным методом, поскольку позволяет более точно регулировать физико-химические свойства продуктов. К настоящему моменту описаны процессы получения N-УНТ с использованием в качестве предшественника углерода – метана, этана или ацетилена, а в качестве предшественника азота – пиридина, диметилформамида, ацетонитрила или аммиака. При этом известно, что в результате разложения этилен-аммиачной смеси на Ni-содержащих катализаторах формируются однородные углеродные нановолокна, допированные азотом (N-УНВ), с выходом до 70 г N-УНВ/г катализатора. В связи с этим, разработка управляемого каталитического синтеза N-УНТ с использованием этилена и аммиака в качестве широкодоступных предшественников и исследование физико-химических свойств синтезированных N-УНТ является актуальной задачей.

Применение N-УНМ в качестве носителей металлических катализаторов может приводить к уменьшению среднего размера нанесенных частиц вплоть до атомарной дисперсности, а также к увеличению/уменьшению электронной

плотности металлических частиц/атомов за счет их стабилизации на различных азотных центрах. Как следствие, катализаторы на основе N-УНМ проявляют повышенную активность в реакциях различного типа, включая реакции окисления, гидрирования, аминирования, разложения муравьиной кислоты и аммиака, Фишера-Тропша, в электрохимических процессах и др. Следует отметить, что первоначально атомарно-дисперсные металлические катализаторы на N-УНМ были получены с использованием N-УНВ и азотсодержащего мезопористого разупорядоченного углерода, в которых на внешнюю поверхность выходят множественные графеновые слои, обогащенные пиридиноподобными азотными центрами. В связи с этим, исследование взаимодействия металлов с поверхностью N-УНТ, на которой равнодоступны все возможные азотные центры (графитоподобный, пиррольный и пиридиноподобный) является актуальной научной задачей как для катализа, так и для материаловедения.

Традиционно большой интерес исследователей при использовании УНМ/N-УНМ в качестве носителей направлен на получение металлических катализаторов платиновой группы (Pd, Pt, Ru). Среди них катализаторы Pd/N-УНМ занимают особое место в связи с возможностью их широкого применения в различных промышленно важных процессах. Одним из таких процессов является процесс получения чистого водорода и, в частности, реакция разложения муравьиной кислоты (МК). Кроме того, данную реакцию можно рассматривать в качестве модельной для тестирования металлических катализаторов, нанесенных на N-УНМ, поскольку эта реакция является чувствительной по отношению к дисперсности и электронному состоянию активного компонента.

Целью работы является разработка способа синтеза N-УНТ каталитическим разложением этилен-аммиачных смесей и исследование свойств синтезированных N-УНТ в качестве носителя палладиевого катализатора.

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

1. Разработка способа получения N-УНТ разложением этилен-аммиачной смеси на металлических катализаторах, выбор оптимального катализатора и условий процесса;
2. Исследование физико-химических свойств N-УНТ с различной степенью допирования азотом и установление корреляций между условиями синтеза и свойствами N-УНТ, моделирование структуры N-УНТ;
3. Исследование N-УНТ в качестве носителя наноразмерного и атомарно-диспергированного палладиевых катализаторов; установление корреляций между физико-химическими свойствами катализаторов и их каталитической активностью в реакции разложения МК в газовой фазе.

Научная новизна. Получены N-УНТ с различной степенью допирования азотом с использованием реакции разложения этилен-аммиачной смеси на Fe-содержащих катализаторах, установлены основные закономерности формирования N-УНТ, определен оптимальный катализатор роста N-УНТ состава 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃.

Описаны структурные особенности N-УНТ, заключающиеся в формировании упорядоченных дефектов в графеновом слое, что проявляется в спектрах РФА появлением сверхструктурного пика при $\sim 12^\circ$. На основании проведенного моделирования структуры N-УНТ с использованием графитоподобной фазы g-C₃N₄ и турбостратного разупорядочения предложена модель упорядоченных дефектов в слое N-УНТ, которые состоят из четырехатомных углеродных вакансий и пиридиноподобных азотных центров, расположенных на границе этих вакансий. Показано, что количество таких дефектов коррелирует с содержанием азота в N-УНТ.

Получен катализатор Pd/N-УНТ, состоящий из изолированных ионов палладия, стабильных в атмосфере водорода и в реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе. Установлена последовательность закрепления палладия на поверхности N-УНТ: сначала на пиридиноподобных азотных центрах с формированием изолированных ионов палладия, а затем на

графитоподобных азотных центрах со стабилизацией наночастиц палладия размером ~ 1.5 нм.

Теоретическая и практическая значимость работы. Данная работа является частью исследования N-УНМ в качестве носителей катализаторов различных реакций и изучения механизмов стабилизации металлических частиц на азотных центрах N-УНМ различной структуры. В рамках работы были получены катализаторы состава 0.2–2 вес.% Pd/N-УНТ, в которых палладий находится в виде изолированных ионов или одновременно в виде изолированных ионов и металлических наночастиц. Возможность регулирования дисперсности и электронного состояния нанесенного палладия позволяет рассматривать N-УНТ в качестве эффективных носителей для управляемого синтеза нанесенных металлических катализаторов для широкого круга промышленно важных реакций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Управляемый способ синтеза однородных бамбукоподобных N-УНТ с различной степенью допирования азотом разложением этилен-аммиачных смесей на катализаторе состава 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃; химический и фазовый составы активных частиц роста N-УНТ;
2. Характер распределения азотных центров во внешних и внутренних графеновых слоях N-УНТ. Корреляции между количеством азота, упорядоченными дефектами на основе пиридиноподобных азотных центров и функциональными свойствами (электрическая проводимость и влагоёмкость) N-УНТ;
3. Определяющая роль пиридиноподобных азотных центров N-УНТ в формировании изолированных ионов палладия, проявляющих повышенную активность и селективность в реакции разложения МК в газовой фазе.

Личный вклад автора. Автор проводила синтез всех объектов исследования, систематизировала и анализировала литературные данные по теме работы, представляла результаты работы на конференциях. Постановка

задач, обсуждение результатов физико-химических и каталитических исследований синтезированных объектов, подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов основывается на согласованности хорошо воспроизводимых данных, полученных различными физико-химическими методами исследования, а также на использовании в работе сертифицированного современного оборудования. Основные результаты работы были представлены на 25 российских и зарубежных конференциях, наиболее важные из них: V Всероссийская научно-молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, развитие» (2016, Омск, Россия), IV Научная конференция «Боресковские чтения» (2017, Новосибирск, Россия), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2017, Нижний Новгород, Россия), V Международная научная школа-конференция для молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (2018, Томск, Россия), Третья российская конференция «Графен: молекула и 2d-кристалл» (2019, Новосибирск, Россия), III Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (2019, Красноярск, Россия), III Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-3)» (2020, Новосибирск, Россия), IV Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (2021, Казань, Россия). По данным работы опубликовано 8 статей и 25 тезисов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 140 страницах, включает 72 рисунка и 18 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения (выводов), библиографического списка из 189 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности, апробация результатов и структура диссертации.

Первая глава работы представляет собой литературный обзор основных способов синтеза N-УНТ, данных по использованию N-УНМ в качестве катализаторов и носителей катализаторов, а также различных моделей стабилизации металлов с участием азотных центров N-УНМ. На основании литературного обзора обоснованы актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи.

Во второй главе приведено описание методик приготовления N-УНТ, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и палладиевых катализаторов на их основе, приведены методики исследования свойств носителей и Pd катализаторов на их основе. В работе был использован комплекс современных физико-химических методов исследования, включающий в себя рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), РФЭС с варьируемой энергией первичного излучения, спектроскопию характеристических потерь энергии электронов, рентгеновскую спектроскопию поглощения, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), темнопольную микроскопию высокого разрешения (HAADF-STEM), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDX), низкотемпературную адсорбцию N₂ и хемосорбцию CO.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств N-УНТ.

Выбор оптимального катализатора роста N-УНТ. Синтезирована серия катализаторов составов 90%Fe-10%Al₂O₃, 85%Fe-5%Co-10%Al₂O₃, 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃, 75%Co-25%Al₂O₃ и выполнено сравнительное исследование активности образцов в отношении выхода углеродного материала и количества в нем азота по данным РФЭС. Было обнаружено, что наиболее активным катализатором роста N-УНТ является катализатор 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃. Для подтверждения оптимального состава Fe-Ni-Al₂O₃ катализатора изучено влияние соотношений компонентов на активность катализаторов, рис. 1. В результате, катализатор 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃ был

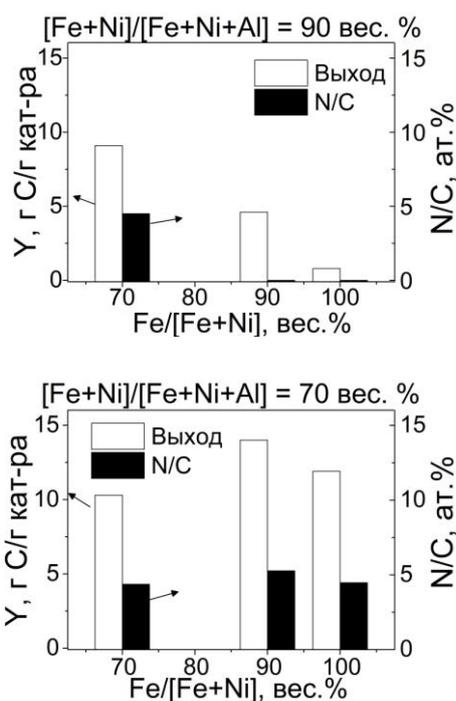


Рис. 1. Выход N-УНТ (Y, г_C/г_{кат-ра}) и содержание в них азота (N/C, ат.%) на Fe-Ni-Al₂O₃ катализаторах с различным соотношением металлов при разложении смеси 40% C₂H₄-60% NH₃ при 700 °С.

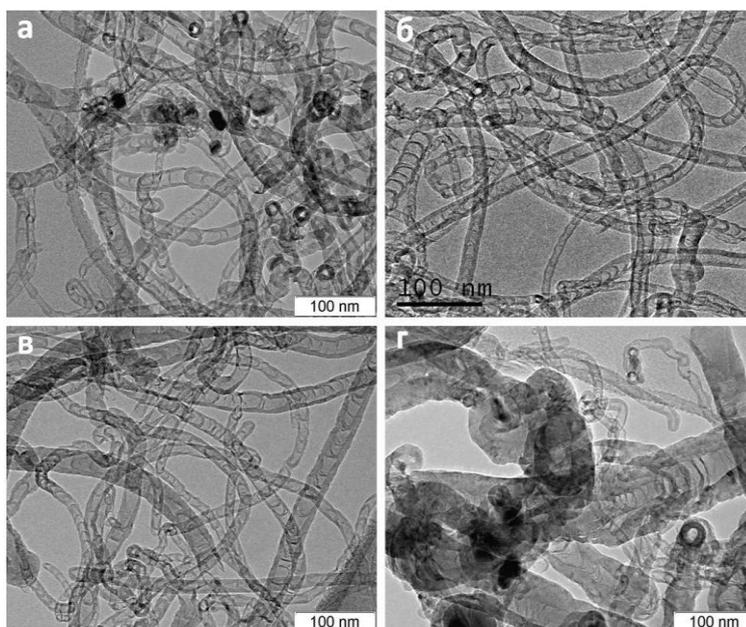


Рис. 2. ПЭМ снимки N-УНТ, полученных разложением смеси 40% C₂H₄-60% NH₃ при 700 °С на катализаторах: а) 70% Fe-30% Al₂O₃; б) 62% Fe-8% Ni-30% Al₂O₃; в) 50% Fe-20% Ni-30% Al₂O₃; г) 60% Fe-30% Ni-10% Al₂O₃.

определен как наиболее эффективный, учитывая его максимальную углеродоемкость и свойства образующихся N-УНТ в отношении количества азота, однородности структуры и диаметра трубок, рис. 1-2.

РФА показал, что катализаторы Fe-Al₂O₃ состоят из фаз металлического α-Fe (a = 2.866 Å, о.к.р. > 500 Å) и шпинели (a = 8.306 Å, о.к.р. ~ 100–250 Å). При введении Ni в катализаторах регистрируются фазы металлического железа (следовые количества) и шпинели (a = 8.231–8.321 Å, о.к.р. 100–130 Å), а также дополнительная фаза никель-железного сплава на основе структуры никеля (a = 3.594–3.604 Å, о.к.р. 85–145 Å).

С помощью методов РФА, HAADF-STEM и EDX установлено, что оптимальный катализатор состава 62% Fe-8% Ni-30% Al₂O₃ состоит из наночастиц размером ~ 15 нм со структурой ядро@оболочка, рис. 3. Наночастицы представляют собой сплав на основе структуры никеля (Ni,Fe) преимущественного состава 80 ат.% Fe - 20 ат.% Ni с параметром решетки 3.604 Å, покрытые слоем шпинели (Fe,Ni)[Fe,Al]₂O₄ с параметром решетки

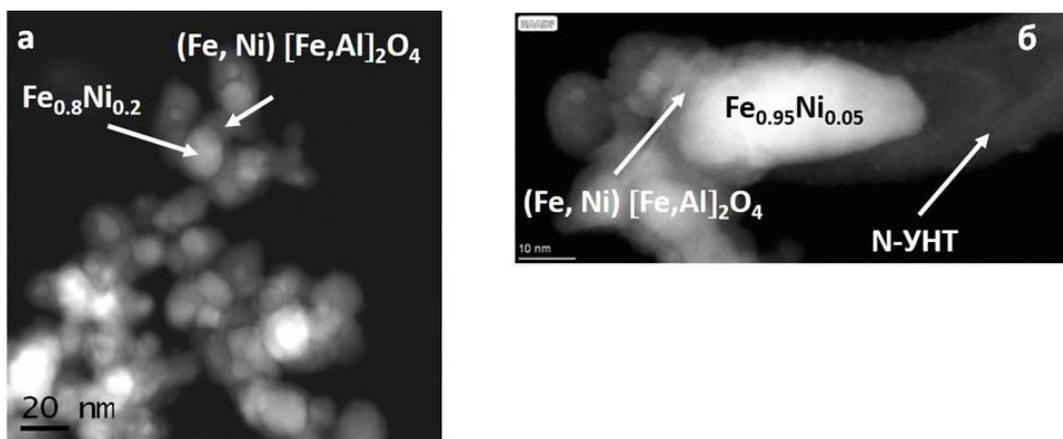


Рис. 3. HAADF-STEM фотографии частицы катализатора 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃ до (а) и после (б) реакции разложения 40%С₂Н₄-60%NH₃ в течение 10 минут при 700 °С.

8.285 Å. Исследование катализатора после реакции разложения этилен-аммиачной смеси в течение 10 минут при 700 °С позволило установить, что в начальный период реакции происходит окончательное формирование активных частиц катализатора роста N-УНТ состава 95 ат.% Fe - 5 ат.% Ni вследствие разложения фазы со структурой шпинели, рис. 3 (б).

Морфология и структура N-УНТ. Изображения, полученные методом ПЭМ показали, что при разложении чистого этилена на катализаторе 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃ формируются МУНТ со средним диаметром 8 нм и типичной коаксиально-цилиндрической упаковкой графеновых слоев (рис. 4 (а)). В свою очередь, в N-УНТ, средний диаметр которых составляет 15–17 нм, графеновые слои искривляются, образуются регулярные внутренние перемычки и в результате реализуется так называемая бамбукоподобная упаковка графеновых слоев (рис. 4 (б-д)). РФА подтвердил, что синтезированные N-УНТ относятся к графитоподобным материалам с межплоскостным расстоянием $d_{002} \sim 3.4$ Å.

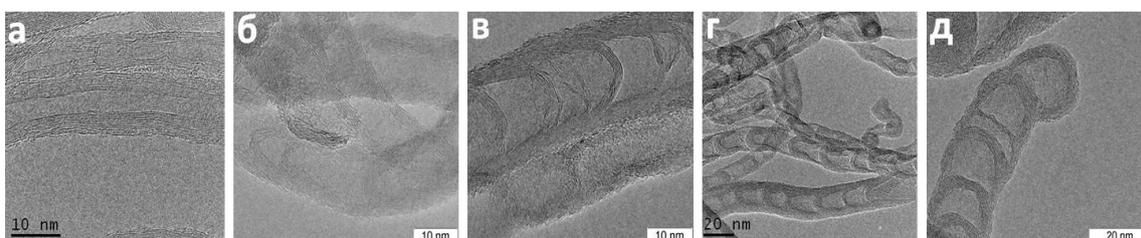


Рис. 4. ПЭМ снимки МУНТ (а) и N-УНТ, синтезированных разложением смеси 75%С₂Н₄-25%NH₃ (б), 60%С₂Н₄-40%NH₃ (в), 40%С₂Н₄-60%NH₃ (г) и 25%С₂Н₄-75%NH₃ (д). Катализатор 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃, T = 700 °С.

Таблица 1. Углеродоёмкость катализатора 62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃ и содержание азота в N-УНТ в зависимости от концентрации аммиака в реакционной смеси и температуры реакции.

| % NH ₃ | T, °C | Y Γ _C /Γ _{КТ} | N/C, ат. % |
|-------------------|-------|-----------------------------------|------------|
| 0 | 700 | 38 | - |
| 25 | 650 | 7 | 2.8 |
| | 700 | 30 | 1.8 |
| 40 | 650 | 5 | 6.7 |
| | 700 | 14 | 4.8 |
| 75 | 650 | 6 | 7.3 |
| | 700 | 10 | 5.0 |

Содержание азота в N-УНТ

и его электронное состояние.

Данные метода РФЭС показали, что изменяя концентрацию аммиака в реакционной смеси и температуру реакции, можно варьировать содержание азота в N-УНТ в интервале от 1.8 до 7.3 ат.%, Таблица 1. Однако увеличение содержания азота в N-УНТ сопровождается уменьшением выхода материала.

В спектрах N 1s N-УНТ присутствуют пики с максимумами при ~ 398.5 эВ, ~ 399.5 эВ и ~ 401.0 эВ, которые в соответствии с литературными данными соответствуют пиридиноподобному, пиррольному и графитоподобному азотным центрам в структуре N-УНМ, соответственно, рис. 5.

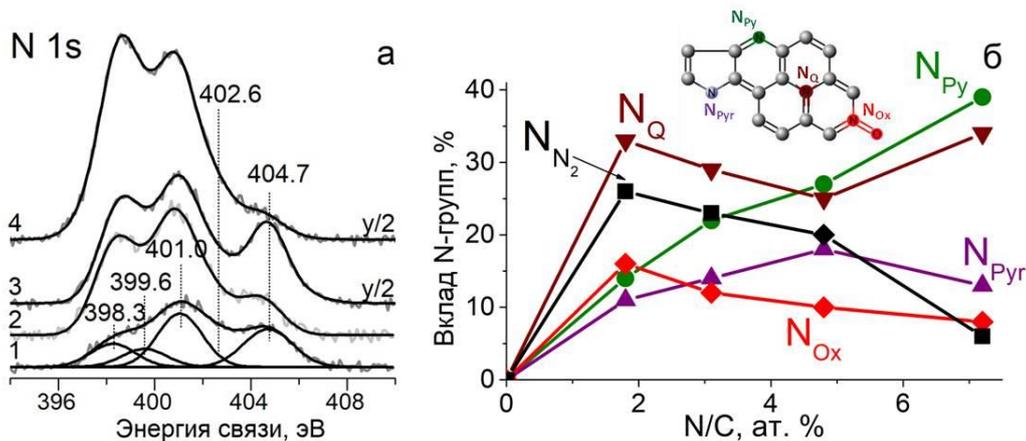


Рис. 5. а) РФЭС N 1s спектры N-УНТ с разложением на компоненты: 1) N-УНТ-25-700, 2) N-УНТ-40-700, 3) N-УНТ-60-700, 4) N-УНТ-75-650; б) вклад N групп, %.

N_{Py} – пиридиноподобный, N_{Pyr} – пиррольный, N_Q – графитоподобный, N_{Ox} – окисленный азот, N_{N2} – молекулярный азот (y/2 – интенсивность пиков уменьшена в 2 раза для 3 и 4 образцов). Обозначение N-УНТ-X-Y:

X – содержание аммиака в реакционной смеси, Y – температура синтеза.

Вклады графитоподобного и пиррольного азотов в образцах изменяются в интервале 25–34% и 11–18%, соответственно, а доля пиридиноподобного азота увеличивается ~ в 3 раза с 14 до 39 % с ростом общего содержания азота от 1.8 до 7.3 ат.%. В спектрах присутствует также интенсивный пик в области 402.5 эВ, соответствующий окисленным формам азота, а также пик с E_{CB} (N 1s) ~ 405 эВ, который может быть отнесен к молекулярному азоту N_2 , капсулированному внутри трубок.

Распределение азота в N-УНТ. Для исследования распределения азота и различных его форм в N-УНТ проведено изучение образцов методом РФЭС с использованием энергии первичного излучения 500 эВ, 800 эВ и 1486.6 эВ, рис. 6. Используемые величины энергии излучения позволили получить информацию от поверхностного слоя толщиной ~ 1.6, ~ 3 и ~ 6 нм и, тем самым, дать информацию о содержании азота во внешних, внутренних графеновых слоях и частично во внутренних перемичках.

Как видно, из полученных результатов, представленных на рис. 6, азот присутствует как во внешних и внутренних графеновых слоях, так и во внутренних перемичках. Компоненты N_Q и N_{Py} в спектрах N 1s количественно преобладают над другими формами азота в составе изученных образцов, при этом характер изменений по глубине образца хорошо совпадает с профилем общей концентрации азота. Результаты с использованием низкой энергии

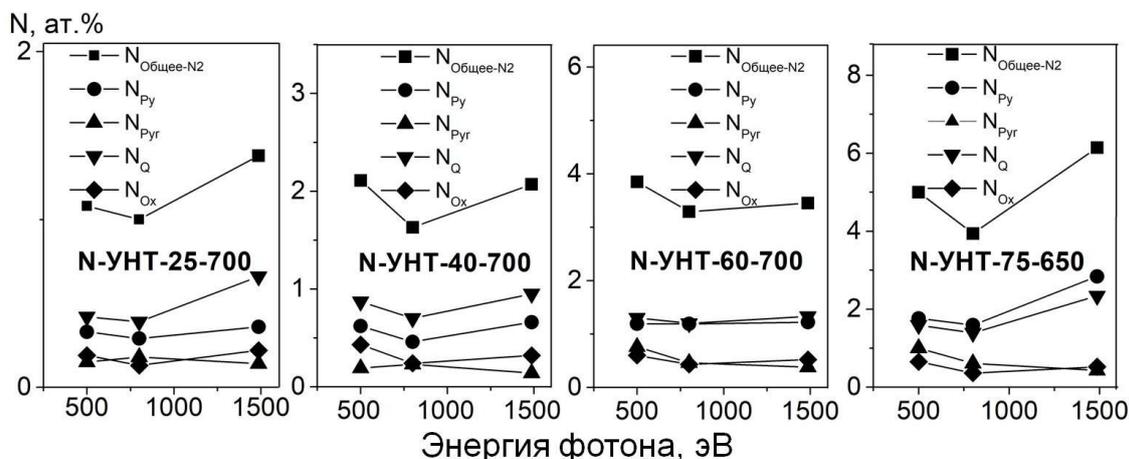


Рис. 6. Характер изменения общего содержания азота в N-УНТ и его определенных форм от энергии излучения фотона. Обозначение N-УНТ-Х-У: Х – содержание аммиака в реакционной смеси, У – температура синтеза.

излучения фотонов 500 эВ позволяют сделать вывод, что при низкой степени допирования (< 3 ат.%) поверхностные и приповерхностные графеновые слои N-УНТ обогащены графитоподобными азотными центрами, а при высокой степени замещения (> 3 ат.%) количество графитоподобных и пиридиноподобных азотных центров сопоставимо.

Исследование дефектности N-УНТ. Увеличение соотношения интегральных интенсивностей линий D и G в спектрах КРС и, напротив, уменьшение соотношения интегральных интенсивностей линий $2D$ и D с ростом содержания азота в N-УНТ позволяет сделать вывод о влиянии азота на увеличение дефектности графеновой структуры N-УНТ, рис 7. При этом, увеличение значений I_D/I_G хорошо коррелирует с увеличением значений N_{Py}/N_Q в N-УНТ, что позволяет предположить, что образование дефектов в графеновом слое связано именно с этим типом азота. Вследствие роста дефектности наблюдается уменьшение электрической проводимости N-УНТ с увеличением степени допирования азотом с 14.8 до 3.8 См/см.

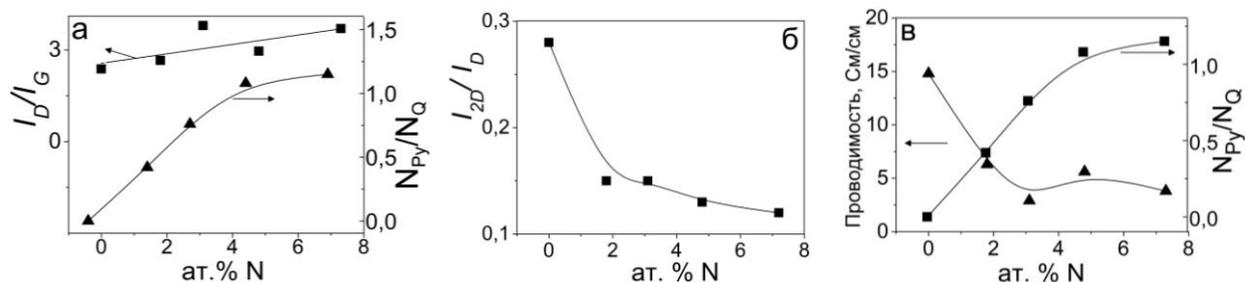


Рис. 7. Зависимости I_D/I_G (а), I_{2D}/I_D (б) по данным спектроскопии КРС и N_{Py}/N_Q по данным РФЭС (а) от содержания азота в N-УНТ; зависимость электрической проводимости N-УНТ (в) от содержания азота и соотношения N_{Py}/N_Q .

Моделирование структуры N-УНТ. При исследовании N-УНТ методом РФА на рентгенограммах кроме типичных для углеродных наноматериалов рефлексов при $2\theta \sim 26.2\text{--}26.3^\circ$ (002); $43.3\text{--}43.5^\circ$ (100) и 53° (004) был зарегистрирован дополнительный широкий асимметричный пик с максимумом при $2\theta \sim 12^\circ$ ($d=7.4 \text{ \AA}$). Как видно из рис. 8 (а) интенсивность рефлекса при 12° возрастает с увеличением содержания азота в N-УНТ, что позволяет предположить, что появление этого пика связано с внедрением азота в

графеновые слои. Для подтверждения данного предположения проведено моделирование структуры N-УНТ с использованием структуры графитоподобного $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Для моделирования структур с различным содержанием азота, т.е. промежуточными между МУНТ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, графеновые слои случайным образом замещались слоями графитоподобного нитрида углерода и углерода с вероятностью 0.25, 0.5 и 0.75, а также вводился турбостратный беспорядок в виде случайных отклонений всех слоев от их равновесных положений. В результате такого подхода был получен набор расчетных рентгенограмм, хорошо совпадающих с экспериментальными, рис. 8 (б). На основании результатов моделирования можно предположить, что наблюдаемый на рентгенограммах N-УНТ сверхструктурный для графита рефлекс при $\sim 12^\circ$ обусловлен формированием в графеновых слоях N-УНТ фрагментов слоя с определенным упорядочением кластеров углеродных вакансий (четырехатомных вакансий), окруженных пиридиноподобными азотными центрами, подобных структурным элементам слоя $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Данный результат коррелирует с доказанным присутствием пиридиноподобных азотных центров во внешних, внутренних слоях и внутренних перемычках N-УНТ, рис. 6, а также объясняет наблюдаемое уменьшение электрической проводимости трубок с увеличением степени допирования азотом.

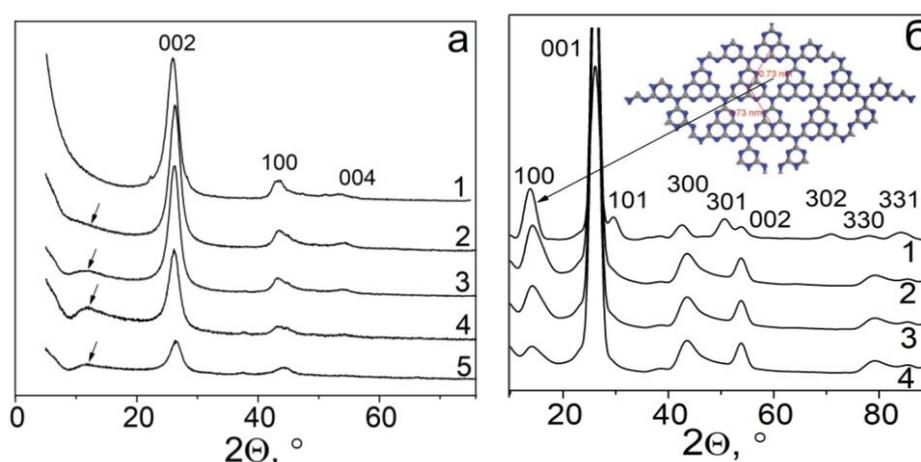


Рис. 8. а) Обзорные рентгенограммы МУНТ (1), N-УНТ-25-700 (2), N-УНТ-40-700 (3), N-УНТ-60-700 (4), N-УНТ-75-650 (5); б) Расчетные дифрактограммы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (1), моделей турбостратно разупорядоченного материала, состоящего из графеновых слоев и слоев $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в соотношении 1:3 (2), 1:1 (3) и 3:1 (4).

На вставке приведен фрагмент слоя $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Обозначение N-УНТ-Х-У: Х – содержание аммиака в реакционной смеси, У – температура синтеза.

Текстурные характеристики N-УНТ. Удельная поверхность N-УНТ изменяется в узком интервале 147–160 м²/г, а кривые распределения пор по размерам для всех образцов подобны. Обнаружено, что увеличение содержания азота в N-УНТ сопровождается значительным увеличением их влагоемкости по отношению к воде и ацетону от 3 до 6–7 см³/г. Предположено, что такие высокие значения влагоемкости достигаются в результате объемного заполнения внутренних каналов трубок вследствие наличия в графеновых слоях N-УНТ дефектов с участием пиридиноподобных азотных центров.

В заключении главы проведен сравнительный анализ различных по структуре N-УНТ (бамбукоподобная) и N-УНВ (коаксиально-коническая) в отношении основных параметров: количества азота, его различных форм и распределения в материале. Установлено, что в случае N-УНВ внешние и внутренние графеновые слои обогащены пиридиноподобными азотными центрами во всем интервале замещения углерода на азот. В N-УНТ при малых степенях замещения доминирует графитоподобная форма азота, а при увеличении содержания азота > 3 ат.% количество графитоподобных и пиридиноподобных азотных центров становится сопоставимым.

Четвертая глава посвящена исследованию N-УНТ в качестве носителя палладиевого катализатора для реакции разложения МК в газовой фазе. Для синтеза Pd/N-УНТ катализаторов были использованы N-УНТ, полученные разложением 40%С₂Н₄-60%NH₃ смеси при 700 °С. Палладий наносили методом пропитки по влагоемкости с использованием ацетата палладия с последующей сушкой и восстановлением в токе 15%Н₂/Ar в течение 1 часа при температуре 200 °С. Содержание Pd составляло 0.2, 1 и 2 вес.%. Для сравнения были синтезированы катализаторы Pd/МУНТ с содержанием Pd 0.2 и 2 вес.%.

В *первом* разделе приведены результаты по исследованию катализаторов методами ПЭМ, HAADF-STEM, РФА и хемосорбции СО. Согласно данным ПЭМ средний размер видимых частиц палладия в 2%Pd/МУНТ составляет 2.3 нм, а снижение содержания Pd в 10 раз от 2 до 0.2 вес.% приводит к уменьшению размера наночастиц до 1.3 нм. Результаты хемосорбции СО

подтверждают данные ПЭМ, значение CO/Pd увеличивается с 21 до 33%. При использовании N-УНТ ПЭМ фиксирует наночастицы палладия со средним размером 1.4 нм в 2%Pd/N-УНТ, наночастицы со средним размером 1.2 нм в 1%Pd/N-УНТ и отсутствие видимых наночастиц в 0.2%Pd/N-УНТ. Использование HAADF-STEM позволило обнаружить в катализаторе 2%Pd/N-УНТ кроме наночастиц множество кластеров и изолированных атомов палладия, рис. 9 (а). В свою очередь, согласно данным HAADF-STEM катализатор 0.2%Pd/N-УНТ состоит в основном из изолированных атомов, рис. 9 (б). Для этой серии катализаторов значения CO/Pd составляют

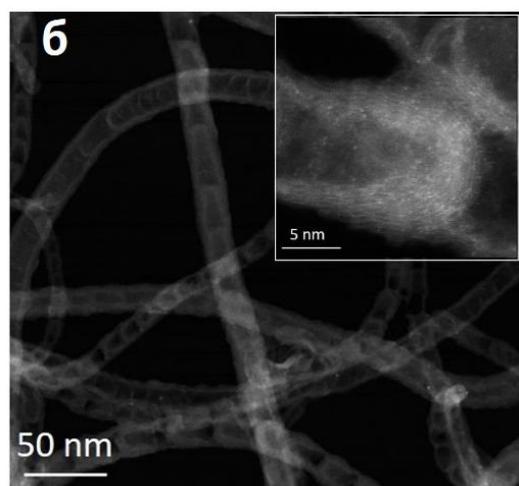
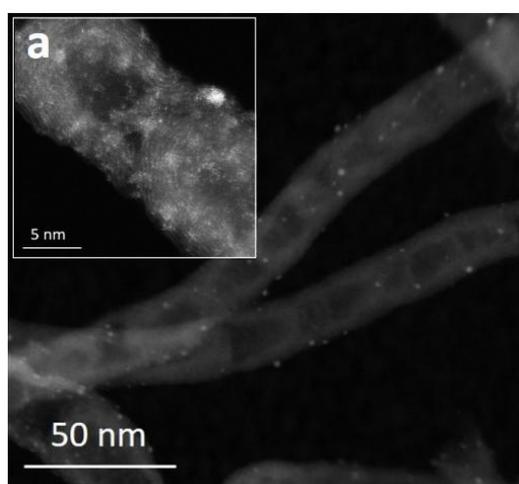


Рис. 9. Снимки HAADF-STEM катализаторов (а) 2%Pd/N-УНТ и (б) 0.2%Pd/N-УНТ с различным увеличением.

31% (2%Pd), 32% (1%Pd) и 16% (0.2%Pd). Таким образом, можно заключить, что изолированные атомы палладия характеризуются пониженной адсорбционной способностью в отношении CO по сравнению с адсорбцией на металлических наночастицах.

Во *втором* разделе главы приведены результаты по исследованию катализаторов методом РФЭС. Для более точной интерпретации состояний палладия и их стабильности были записаны исходные спектры и спектры образцов катализаторов, обработанных в водороде при различных температурах. Для исключения возможного окисления палладия образцы из подготовительной камеры спектрометра переносили в измерительную камеру без контакта с атмосферой.

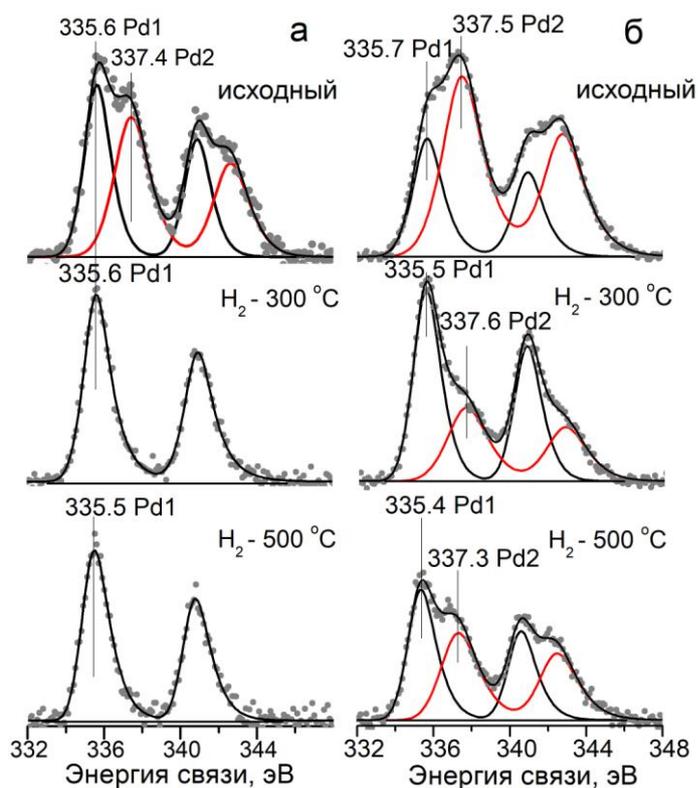


Рис. 10. Спектры Pd 3d_{5/2} для катализаторов 2%Pd/МУНТ (а) и 2%Pd/Н-УНТ (б) до и после взаимодействия с водородом.

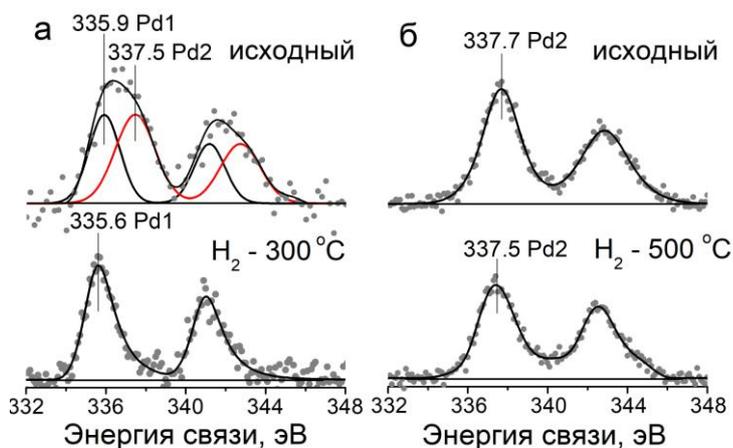


Рис. 11. Спектры Pd 3d_{5/2} для катализаторов 0.2%Pd/МУНТ (а) и 0.2%Pd/Н-УНТ (б) до и после взаимодействия с водородом.

Согласно спектрам РФЭС, рис. 10, 11, палладий в исходных катализаторах 0.2%Pd/МУНТ, 2%Pd/МУНТ и 2%Pd/Н-УНТ находится в двух состояниях: высокодисперсном металлическом с энергией связи 335.6–335.9 (Pd1) эВ и ионном с энергией связи 337.4–337.5 эВ (Pd2). В случае катализаторов, нанесенных на N-УНМ, состояние 337.4–337.5 эВ приписывают ионному состоянию Pd²⁺, которое формируется вследствие взаимодействия палладия с пиридиноподобными азотными центрами (Pd²⁺-N_{Py}). Согласно литературным данным, ионное состояние может реализовываться в виде ионов палладия, локализованных на интерфейсе между металлическими наночастицами и поверхностью N-C, а также в виде изолированных ионов. Для исходного образца 0.2%Pd/Н-УНТ в РФЭС спектре обнаруживается только одно состояние палладия с E_{св}(Pd 3d_{5/2}) = 337.7 эВ.

В катализаторах 0.2%Pd/МУНТ и 2%Pd/МУНТ, обработанных в водороде, регистрируется только металлический палладий (Pd1). Наблюдение в РФЭС

единственного максимума с $E_{\text{св}}(\text{Pd } 3d_{5/2}) = 335.5\text{--}335.6$ эВ позволяет заключить, что в этих катализаторах металлический палладий находится только в наноразмерном состоянии. В случае 0.2%Pd/N-УНТ и 2%Pd/N-УНТ катализаторов состояние Pd² сохраняется во всем исследованном интервале температур после обработки в водороде, что подтверждает стабилизацию ионов палладия на пиридиноподобных азотных центрах.

Для катализатора 2%Pd/N-УНТ сделано предположение о стабилизации наночастиц палладия с увеличенной электронной плотностью на графитоподобных азотных центрах N-УНТ (Pd⁰-N_Q) на основании отрицательного сдвига энергии связи Pd⁰ для 2%Pd/N-УНТ (H₂ - 300 °С 335.5 эВ) относительно 2%Pd/МУНТ (H₂ - 300 °С 335.6 эВ) при одновременном уменьшении размера наночастиц с 2.3 до 1.4 нм.

В *третьем* разделе приведены результаты исследования активности катализаторов в реакции разложения МК в газовой фазе. Проведенные исследования показали, что для катализаторов Pd/МУНТ при увеличении содержания Pd в 10 раз скорость реакции уменьшается в ~ 2.5 раза, что происходит, наиболее вероятно, вследствие уменьшения дисперсности Pd, рис. 12. Катализаторы Pd/N-УНТ вне зависимости от содержания палладия демонстрируют повышенную активность по сравнению с Pd/МУНТ катализаторами. Значения скорости реакции изменяются в интервале $3.6\text{--}5.1 \times 10^{20}$ (молекул/г_{Pd}·сек), при этом максимальную активность демонстрирует 0.2%Pd/N-УНТ катализатор, который, как было установлено, содержит преимущественно изолированные ионы палладия. Проведено сравнение значений частоты оборотов реакции TOF (turnover frequency) монодисперсных катализаторов 0.2%Pd/МУНТ (наночастицы размером ~ 2.3 нм) и 0.2%Pd/N-УНТ (изолированные ионы) с учетом их дисперсности. Эти значения составили 197 и 324 час⁻¹, соответственно, что подтверждает повышенную активность палладия в виде изолированных ионов, стабилизированных на пиридиноподобных азотных центрах.

При проведении каталитических экспериментов было отмечено увеличение

селективности в отношении водорода с 92 до 98 % на катализаторах на N-УНТ по сравнению с катализаторами на МУНТ, что соответствует уменьшению содержания СО в 4 раза. Дополнительно проведенные эксперименты показали стабильность катализаторов 2%Pd/N-УНТ и 0.2%Pd/N-УНТ в течение 10 часов реакции.

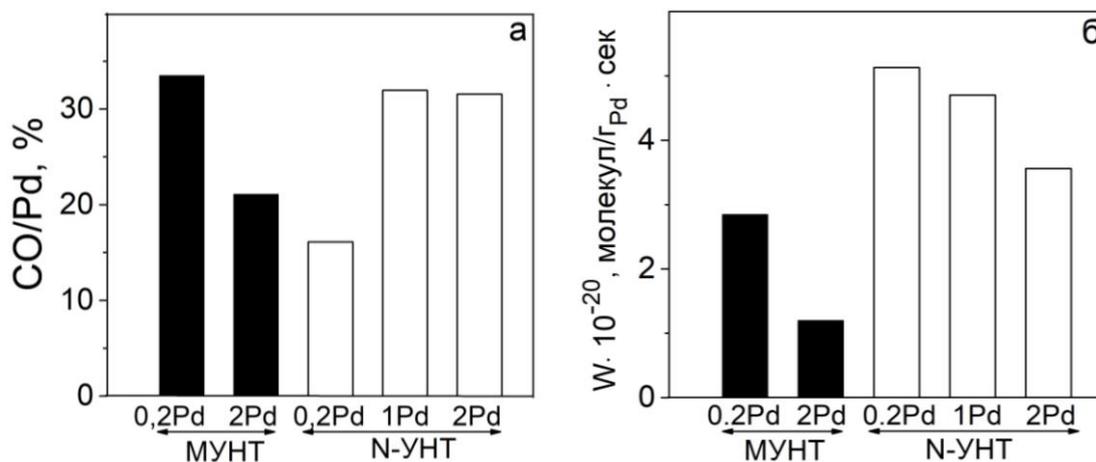


Рис. 12. Значения CO/Pd (а) и скорости реакции разложения МК при 125 °С (б) на Pd/N-УНТ и Pd/МУНТ катализаторах с различным содержанием палладия.

В заключении главы сделан вывод о том, что несмотря на сопоставимые концентрации графитоподобных и пиридиноподобных азотных центров во внешних графеновых слоях N-УНТ, палладий закрепляется в первую очередь на пиридиноподобных азотных центрах N-УНТ в виде изолированных ионов. По мере израсходования пиридиноподобных центров палладий начинает взаимодействовать с графитоподобными азотными центрами с образованием наночастиц металлического палладия размером ~ 1.5 нм, рис. 13. Проведен анализ полученных результатов с использованием литературных данных. Отмечены близкие значения энергии связи Pd $3d_{5/2}$ на различных по структуре N-УНМ и скорости реакции разложения МК, что позволяет сделать вывод о локально однотипном взаимодействии нанесенного металла с пиридиноподобными азотными центрами N-УНМ вне зависимости от способа упаковки графеновых слоев и преобладающей формы азота.

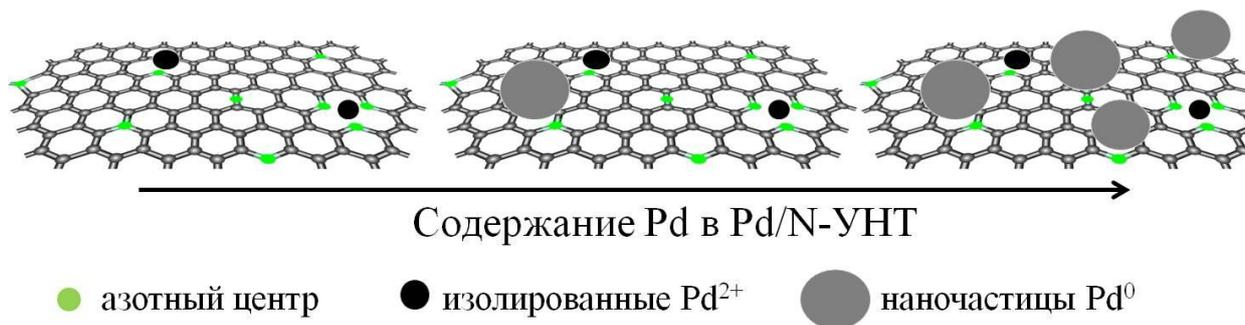


Рис. 13. Схематичное представление взаимодействия палладия с N-УНТ.

Проведенное исследование показывает, что электронное состояние, дисперсность и, как следствие, каталитическая активность палладия в Pd/N-УНТ зависят от его содержания в катализаторе. Обнаружено, что система Pd/N-УНТ очень мобильна и варьирование содержания палладия позволяет существенно изменять его дисперсность (отдельные атомы или наночастицы), электронное состояние (ионы или металлические наночастицы), способность хемосорбировать CO (низкие или высокие покрытия) и в результате оказывать влияние на его каталитическую активность в разложении МК в газовой фазе.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения бамбукоподобных углеродных нанотрубок, допированных азотом (N-УНТ), из этилен-аммиачной смеси на Fe-содержащих катализаторах. Определен оптимальный состав катализатора (62%Fe-8%Ni-30%Al₂O₃) в отношении выхода N-УНТ (до 30 г_C/г_{кат-ра}) и содержания в них азота (до 7.3 ат.%).
2. Установлено, что исходный катализатор состоит из фаз металлического сплава на основе структуры никеля (Ni,Fe) с параметром решетки 3.604 Å, шпинели (Fe,Ni)[Fe,Al]₂O₄ с параметром решетки 8.285 Å и следов α-Fe. Показано, что присутствие в катализаторе шпинели препятствует спеканию сплава (Ni,Fe) в ходе его формирования и приводит к образованию однородных частиц со средним размером ~ 15 нм. С помощью методов HAADF-STEM с EDX-картированием и РФА определен химический (95%Fe-5%Ni) и фазовый (металлический сплав (Ni,Fe) на

основе структуры никеля с параметром решетки 3.604–3.608 Å) составы активных частиц роста N-УНТ.

3. С использованием метода РФЭС установлено, что азот в N-УНТ занимает пиридиноподобные, пиррольные и графитоподобные структурные позиции. Варьирование глубины анализа позволило установить, что при низкой степени допирования (< 3 ат.%) поверхностные графеновые слои обогащены графитоподобными азотными центрами, а при высокой степени замещения (> 3 ат.%) количество графитоподобных и пиридиноподобных азотных центров сопоставимо.
4. Обнаружены структурные особенности N-УНТ, заключающиеся в формировании упорядоченных дефектов в графеновом слое, что проявляется на рентгенограммах появлением сверхструктурного пика при $\sim 12^\circ$. На основании проведенного моделирования структуры N-УНТ с использованием графитоподобной фазы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и турбостратного разупорядочения предложена модель упорядоченных дефектов в слое N-УНТ, которые состоят из четырехатомных углеродных вакансий и пиридиноподобных азотных центров, расположенных на границе этих вакансий. Показано, что количество таких дефектов коррелирует с содержанием азота в N-УНТ и значением электрической проводимости материалов.
5. Показана возможность использования N-УНТ для получения атомарно-диспергированных гетерогенных катализаторов. На примере палладия установлено, что при низких концентрациях (< 1 вес.%) палладий закрепляется преимущественно на пиридиноподобных азотных центрах N-УНТ в виде изолированных ионов, стабильных в атмосфере водорода и демонстрирующих повышенную активность, селективность и стабильность в реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе. При увеличении содержания палладия в катализаторах палладий начинает взаимодействовать с графитоподобными азотными центрами с образованием наночастиц металлического палладия размером ~ 1.5 нм.

Основной материал диссертации опубликован в следующих работах:

1. Suboch, A.N., Podyacheva, O.Y. Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production // *Energies*. – 2021. – V.14. – N 5. – P. 1501:1-13.
2. Matus, E.V., Suboch, A.N., Lisitsyn, A.S., Svintsitskiy, D.A., Modin, E., Chuvilin, A., Ismagilov, Z.R., Podyacheva, O.Y. Beneficial Role of the Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes in the Synthesis of the Active Palladium Supported Catalyst // *Diam Relat Mater*. – 2019. – V.98. – P. 107484:1-8.
3. Podyacheva, O.Y., Suboch, A.N., Bokova-Sirosh, S.N., Romanenko, A.I., Kibis, L.S., Obraztsova, E.D., Kuznetsov, V.L. Analysis of Defect-Free Graphene Blocks in Nitrogen-Doped Bamboo-Like Carbon Nanotubes // *Phys. Status Solidi B*. – 2018. – V. 255. – P. 1700253.
4. Svintsitskiy, D.A., Kibis, L.S., Smirnov, D.A., Suboch, A.N., Stonkus, O.A., Podyacheva, O.Y., Boronin, A.I., Ismagilov, Z.R. Spectroscopic Study of Nitrogen Distribution in N-Doped Carbon Nanotubes and Nanofibers Synthesized by Catalytic Ethylene-Ammonia Decomposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 435. – P. 1273-1284.
5. Podyacheva, O.Y., Bulushev, D.A., Suboch, A.N., Svintsitskiy, D.A., Lisitsyn, A.S., Modin, E., Chuvilin, A., Gerasimov, E.Y., Sobolev, V.I., Parmon, V.N. Highly Stable Single-Atom Catalyst with Ionic Pd Active Sites Supported on N-Doped Carbon Nanotubes for Formic Acid Decomposition // *ChemSusChem*. – 2018. – V.11. – N 21. – P.3724-3727.
6. Субоч, А.Н., Кибис, Л.С., Стонкус, О.А., Свинцицкий, Д.А., Аюшеев, А.Б., Исмагилов, З.Р., Подъячева, О.Ю. Синтез и исследование многостенных углеродных нанотрубок, допированных азотом // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2017. – Т. 25. – № 1. – С. 85-91.
7. Podyacheva, O.Y., Cherepanova, S.V., Romanenko, A.I., Kibis, L.S., Svintsitskiy, D.A., Boronin, A.I., Stonkus, O.A., Suboch, A.N., Puzynin, A.V., Ismagilov, Z.R. Nitrogen Doped Carbon Nanotubes and Nanofibers: Composition, Structure, Electrical Conductivity and Capacity Properties // *Carbon*. – 2017. – V. 122. – P. 475-483.
8. Suboch, A.N., Cherepanova, S.V., Kibis, L.S., Svintsitskiy, D.A., Stonkus, O.A., Boronin, A.I., Chesnokov, V.V., Romanenko, A.I., Ismagilov, Z.R., Podyacheva O.Y. Observation of the Superstructural Diffraction Peak in the

Nitrogen Doped Carbon Nanotubes: Simulation of the Structure // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. – 2016. – V. 24. – P. 520-530.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. О.Ю. Подъячевой за постоянную поддержку, помощь и внимание, а также научному руководителю ФИЦ УУХ СО РАН, академику РАН З.Р. Исмагилову за постоянное обсуждение результатов работы, ценные советы, замечания и всестороннюю научную и организационную помощь.

Автор выражает также глубокую признательность за совместные физико-химические, каталитические исследования и обсуждение результатов сотрудникам ИК СО РАН: к.х.н. Матус Е.В., д.х.н. Боронину А.И., к.х.н. Кибис Л.С., к.х.н. Свинцицкому Д.А., д.х.н. Лисицыну А.С., к.ф.-м.н. Черепановой С.В., к.х.н. Ушакову В.А., д.ф.-м.н. Шмакову А.Н., к.х.н. Стонкус О.А., к.х.н. Герасимову Е.Ю., к.х.н. Соболеву В.И., к.х.н. Кузнецову В.Л., д.х.н. Чеснокову В.В., д.ф.-м.н. Цыбуле С.В., к.х.н. Булушеву Д.А., к.х.н. Сальникову А.В., академику РАН Пармону В.Н. и сотрудникам других организаций (д.х.н. Еременко Н.К. и к.ф.-м.н. Созинову С.А., ФИЦ УУХ СО РАН, д.ф.-м.н. Романенко А.И., ИНХ СО РАН, к.х.н. Чувилину А.Л., SIC nanoGUNE, Сан Себастьян, Испания).

КОРОБОВА Арина Николаевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ
РАЗЛОЖЕНИЕМ ЭТИЛЕН-АММИАЧНЫХ СМЕСЕЙ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 14.03.2022. Заказ № 6.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5