

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2024620

EDN: FOAQGG

Азотсодержащие углеродные нанотрубки в качестве эффективного носителя для синтеза стабильных атомарных металлических катализаторов

О. Ю. ПОДЪЯЧЕВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: pod@catalysis.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Исследована возможность использования азотсодержащих углеродных нанотрубок (Н-УНТ) в качестве носителя для синтеза атомарных палладиевых и платиновых катализаторов. Изучено влияние содержания металлов (0.2–2 мас. %) и метода нанесения (пропитка и осаждение) на дисперсность нанесенных Pd и Pt. Определены условия для получения 100%-го атомарного катализатора: использование предшественника металла в катионной форме и содержание металла менее 0.5 мас. %. Установлено увеличение частоты оборота реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе для получения водорода в 4 раза на атомах металлов, стабилизированных на пиридиноподобных азотных центрах Н-УНТ, по сравнению с наночастицами размером ~1 нм. Атомарные металлические катализаторы проявляют большую селективность по водороду и позволяют уменьшить концентрацию СО более чем в 2 раза. Установлена стабильность Pd и Pt атомарных форм в ходе реакции, протекающей при повышенных температурах.

Ключевые слова: азотсодержащие углеродные нанотрубки, атомарный металлический катализатор, платина, палладий, муравьиная кислота, водород

ВВЕДЕНИЕ

Металлические системы широко востребованы в качестве катализаторов во многих промышленно важных процессах в области нефтепереработки, получения и преобразования энергии, экологии, органического синтеза и т. д. Эффективность катализаторов в значительной степени определяется количеством активных центров, доступных для реагентов. Переход от массивных к наноразмерным металлическим системам с высоким соотношением поверхности частиц к их объему позволяет многократно увеличить производительность катализаторов, однако для их ста-

билизации необходимо использовать определенные носители. Известно, что различные 1D, 2D и 3D азотсодержащие углеродные наноматериалы позволяют синтезировать стабильные наноразмерные металлические катализаторы за счет реализации сильного взаимодействия нанесенных металлов с поверхностными азотными центрами углеродных наноматериалов [1–3]. В настоящее время развитие катализа на металлах идет по пути создания атомарных катализаторов, в которых металл используется с максимальной 100%-й эффективностью [4, 5]. Значительное увеличение активности таких катализаторов по сравнению с наноразмерными аналогами, а также возмож-

ность снижения содержания металлов при сохранении требуемой активности, признаются важными аргументами в пользу развития данного направления. Реакции окисления, гидрирования, дегидрирования и разложения значительно ускоряются в присутствии атомарных металлических катализаторов. Например, реакция разложения муравьиной кислоты для получения водорода чрезвычайно чувствительна к дисперсности нанесенных металлов (Pd, Pt, Ru, Au, Co) [6–8]. Высокий интерес к этой реакции обусловлен актуальностью получения водорода из альтернативных источников, поскольку муравьиная кислота может быть синтезирована из биомассы или путем гидрирования CO_2 [9, 10]. Цель данной работы – исследование возможности использования 1D азотсодержащих углеродных нанотрубок (N-УНТ) для синтеза монокаталитических металлических катализаторов. На примере Pd/N-УНТ и Pt/N-УНТ показана эффективность N-УНТ в качестве инструмента для получения высокоактивных и стабильных нанесенных металлических катализаторов с атомарной дисперсностью для реакции разложения муравьиной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азотсодержащие углеродные нанотрубки синтезировали методом каталитического химического осаждения из газовой фазы [11]. Разложение реакционной смеси (40 об. % C_2H_4 и 60 об. % NH_3) проводили при 700 °С на катализаторе, содержащем, мас. %: Fe 62, Ni 8, Al_2O_3 30. Для синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) использовали 100%-й этилен. Катализатор из синтезированных образцов удаляли кипячением в соляной кислоте по методике, описанной в [11].

Палладий (0.2–2 мас. %) на углеродные нанотрубки наносили методами стандартной пропитки по влагоемкости и жидкофазного восстановительного осаждения [12] с использованием раствора ацетата палладия в ацетоне. В первом случае образцы сушили на воздухе при 105 °С в течение 8 ч, а затем восстанавливали в потоке 10 об. % H_2 в Ar при 200 °С в течение 1 ч. Во втором случае после нанесения палладия образец отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Платину (0.2–1 мас. %) на углеродные нанотрубки наносили методами пропитки по влагоемкости и осаждения [13] с использованием водного раствора H_2PtCl_6 . Образцы, приготовленные обоими методами, восстанавливали в смеси 30 об. % H_2 в Ar в течение 1 ч при 250 °С.

Удельную поверхность углеродных нанотрубок определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с использованием автоматической установки ASAP-2400 (Micromeritics, США). Образцы перед измерением тренировали в вакууме при 200 °С. Исследование хемосорбции CO на катализаторах проводили в импульсном режиме. Катализаторы предварительно восстанавливали *in situ* в токе водорода при 200 °С.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сканирующем режиме (СПЭМ/STEM) получены с помощью электронного микроскопа Themis Z (Thermo Fischer Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ с использованием высокоуглового темнопольного детектора (High-Angle Annular Dark-Field), далее – метод HAADF-STEM. Анализ электронного состояния элементов выполняли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (Kratos Analytical, Великобритания) с источником рентгеновского излучения AlK_α без монохроматора ($h\nu = 1486.6$ эВ).

Эксперименты по разложению муравьиной кислоты (5 % HCOOH в He) проводили в проточной установке с хроматографическим анализом при скорости реакционной смеси 20 cm^3/min [14]. Перед измерением активности катализаторы (20 мг) восстанавливали в смеси 10 об. % H_2 в He при 200 °С в течение 1 ч. Частоту оборота реакции (TOF, ch^{-1}) рассчитывали как отношение скорости реакции, определенной при малых конверсиях (<20 %), к общему количеству атомов металла в образцах. Селективность образования H_2 (CO_2) определяли как отношение концентрации CO_2 к сумме концентраций CO и CO_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование возможности использования N-УНТ в качестве носителя монокаталитических катализаторов проводили на примере металлов Pd и Pt, которые широко применяются в различных химических реакциях. Эти металлы активно используются преимущественно в наноразмерном состоянии в реакции разложения муравьиной кислоты [6–8]. Для приготовления катализаторов сравнения применяли недопированные азотом многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Свойства N-УНТ

Синтезированные N-УНТ характеризуются типичной морфологией [15]. На ПЭМ-изображе-

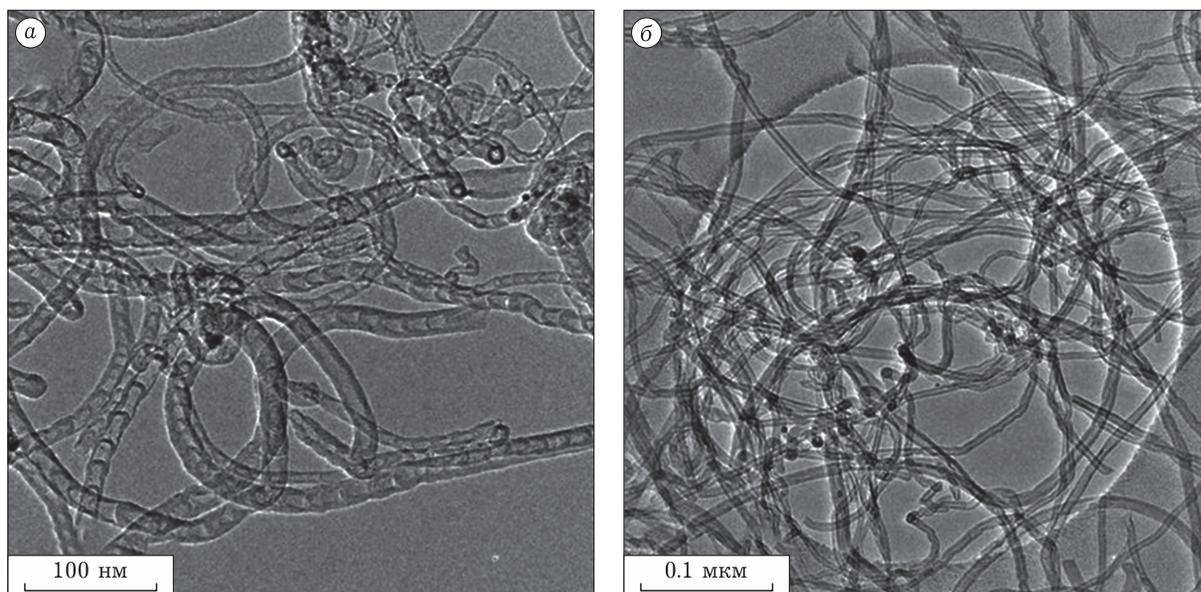


Рис. 1. ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок: N-УНТ (а) и МУНТ (б).

ниях (рис. 1, а) хорошо различимы регулярные внутренние перегородки, благодаря которым такие трубки называют бамбукоподобными. Изменение морфологии трубок по сравнению с обычными МУНТ (см. рис. 1, б) сопровождается незначительным изменением их удельной поверхности. Удельная поверхность нанотрубок уменьшается от $180 \text{ м}^2/\text{г}$ (для МУНТ) до $150 \text{ м}^2/\text{г}$ (для N-УНТ), что связано, по всей видимости, с увеличением диаметра N-УНТ с 8–10 до 15–17 нм.

Присутствие азота в N-УНТ подтверждается результатами, полученными с помощью метода РФЭС, который традиционно используется для исследования азотсодержащих углеродных наноматериалов [16–18]. Общее содержание азота составляет 5 ат. %. Согласно спектру N1s азот находится в различных состояниях: пиридиноподобном (N_{Py}) с энергией связи ($E_{\text{св}}$) = 398.5 эВ, пиррольном ($N_{\text{Pyг}}$) $E_{\text{св}}$ = 400.0 эВ, графитоподобном (N_{Q}) $E_{\text{св}}$ = 401.0 эВ, окисленном ($N_{\text{Py-Ox}}$) $E_{\text{св}}$ = 402.5 эВ и молекулярном (N_{N_2}) $E_{\text{св}}$ = 401.0 эВ. Долевое соотношение различных форм азота составляет, %: N_{Py} 27; $N_{\text{Pyг}}$ 18; N_{Q} 25; $N_{\text{Py-Ox}}$ 10; N_{N_2} 20. Как видно, преобладающими являются N_{Py} - и N_{Q} -группы, которые считаются эффективными центрами стабилизации нанесенных металлов [2].

Катализаторы Pd/N-УНТ и Pd/МУНТ

Характеристики Pd/N-УНТ катализаторов, приготовленных методом пропитки, при вариации содержания палладия (0.2–2 мас. %) приведены в табл. 1. Присутствие во всех катализа-

торах отдельных атомов палладия подтверждает темнопольная микроскопия HAADF-STEM (рис. 2, а). При этом катализатор с содержанием 0.2 мас. % Pd содержит только отдельные атомы, а наночастицы палладия отсутствуют. Увеличение содержания палладия сопровождается формированием наночастиц размером 1.0–1.4 нм.

Дополнительным подтверждением присутствия в Pd/N-УНТ катализаторах отдельных атомов являются данные хемосорбции CO. Известно, что отдельные атомы, стабилизированные на поверхности различных N-УНМ, плохо хемосорбируют CO вследствие невозможности образовывать прочную связь CO–металл [19]. Взаимодействие атома металла с азотными центрами сопровождается уменьшением его электронной плотности, и, как результат, формирование прочной карбонильной связи с участием *d*-электронов металла затруднено. Значение CO/Pd для 0.2%Pd/N-УНТ, в котором наночастицы палладия отсутствуют, составляет только 16 % (см. табл. 1). В катализаторах (1–2)%Pd/N-УНТ, которые состоят из отдельных атомов и наночастиц палладия, соотношение CO/Pd увеличивается до ~40 %, что связано с хемосорбцией CO на наночастицах металлического Pd.

Анализ микроскопических данных показал, что азотные центры N-УНТ не только стабилизируют отдельные атомы, но и уменьшают размер наночастиц палладия (см. табл. 1). Действительно, в катализаторе сравнения (0.2%Pd/МУНТ) отдельные атомы отсутствуют (см. рис. 2, б), а средний размер частиц составляет 1.2 нм. При увели-

ТАБЛИЦА 1

Влияние типа углеродного носителя на размер наночастиц, формирование атомного состояния Pd(Pt) в катализаторах и их активность в реакции разложения муравьиной кислоты

Катализатор	Метод нанесения металла	Средний размер наночастиц металла*, нм	Отдельные атомы металлов*	CO/Pd (Pt), %	TOF, ч ⁻¹
Pd/C-катализаторы					
0.2%Pd/МУНТ	Пропитка	1.2	Отсутствуют	34	180
1%Pd/МУНТ	Пропитка	1.7	Отсутствуют	26	216
0.2%Pd/N-УНТ	Пропитка	Отсутствуют	Множество	16	762
0.2%Pd/N-УНТ	Жидкофазное восстановительное осаждение	Отсутствуют	Множество	5	510
0.5%Pd/N-УНТ	Пропитка	1.0	Множество	26	500
1%Pd/N-УНТ	Пропитка	1.1	Множество	40	360
2%Pd/N-УНТ	Пропитка	1.4	Множество	37	360
Pt/C-катализаторы					
0.2%Pt/МУНТ	Пропитка	1.2	Отсутствуют	60	493
1%Pt/МУНТ	Пропитка	1.3	Отсутствуют	48	159
0.2%Pt/N-УНТ	Пропитка	1.1	Множество	28	965
0.2%Pt/N-УНТ	Осаждение	1.6	Множество	15	770
1%Pt/N-УНТ	Пропитка	1.4	Множество	50	432

Примечание. TOF – отношение скорости реакции, определенной при малых конверсиях (<20 %) и температуре 125 °С, к общему количеству атомов металла в образцах.

* Данные исследований методом HAADF-STEM.

чении содержания палладия на МУНТ до 1 мас. % формируются наночастицы размером 1.7 нм, в то время как в катализаторе 1%Pd/N-УНТ средний размер наночастиц не превышает 1.1 нм. Уменьшение размера нанесенных наночастиц различных металлов вследствие реализации прочного взаимодействия с поверхностью N-УНМ описано в тематических обзорах [1–3, 20].

Электронное состояние палладия в исходных катализаторах было определено с использованием метода РФЭС. Спектр Pd3d (рис. 3, а) катализатора 0.2%Pd/N-УНТ, приготовленного методом пропитки, состоит из одного дублета с максимумом при 337.7 эВ. Данное значение $E_{св}$ типично относят к окисленному состоянию палладия, который образуется при окислении на воздухе высокодисперсных частиц металлического палладия [21]. В случае Pd-катализаторов, нанесенных на N-УНМ, состояние с $E_{св}(Pd3d) = 337.0–338.0$ эВ приписывают палладию в ионном состоянии, координированному пиридиноподобными азотными центрами ($Pd^{2+}-N_{Py}$). Согласно литературным данным, это состояние палладия может реализовываться на интерфейсе между металлическими наночастицами и поверхностью N–C [22], а также при стабилизации атомарных форм палладия [23–26]. Учитывая дан-

ные HAADF-STEM, подтверждающие отсутствие наночастиц в катализаторе (см. рис. 2, а), можно сделать однозначный вывод, что образец 0.2%Pd/N-УНТ состоит только из атомарных $Pd^{2+}-N_{Py}$ -форм. Важно отметить, что состояние $Pd^{2+}-N_{Py}$ стабильно в атмосфере водорода при нагреве до 500 °С, что позволяет использовать такие катализаторы в восстановительной среде при повышенных температурах [27, 28].

Увеличение содержания палладия в Pd/N-УНТ катализаторах приводит к появлению в спектрах Pd3d второго дублета с максимумом при 335.7 эВ (см. рис. 3, б, в), который соответствует металлическому состоянию палладия в составе высокодисперсных наночастиц [21]. При этом для катализаторов (1–2)%Pd/N-УНТ, состоящих из отдельных атомов и наночастиц, зарегистрированная энергия связи (337.5–337.7 эВ) относится к двум различным состояниям палладия в виде атомарных $Pd^{2+}-N_{Py}$ -форм и окисленного палладия в составе наночастиц. Данный вывод, во-первых, подтверждает спектр Pd3d катализатора 0.2%Pd/МУНТ, который содержит только наночастицы. На спектре регистрируются два дублета с максимумами при 335.9 и 337.5 эВ, которые соответствуют металлическому и окисленному состоянию палладия (см. рис. 3, г). Во-

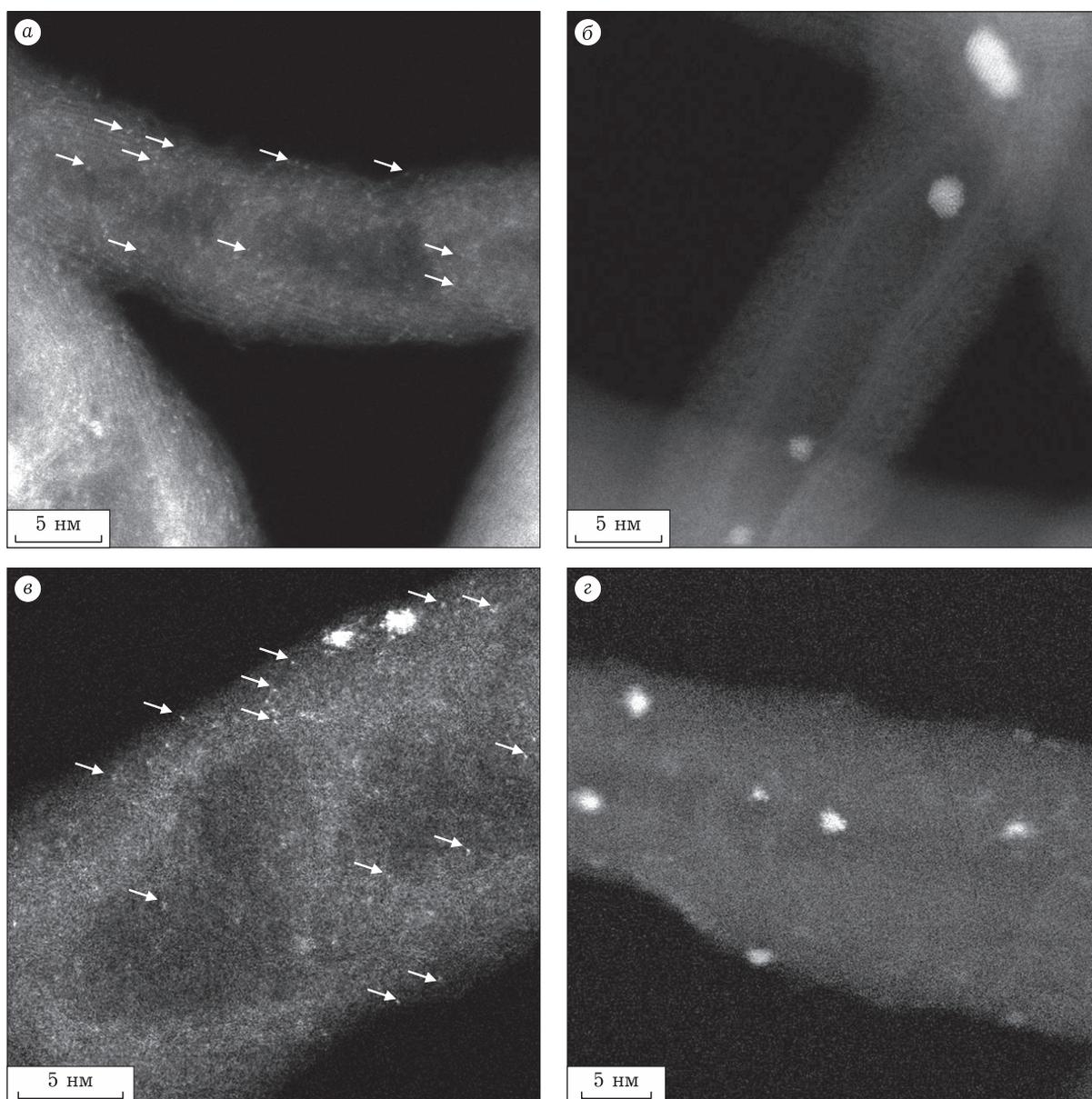


Рис. 2. HAADF-STEM-изображения катализаторов: 0.2%Pd/N-УНТ (а), 0.2%Pd/МУНТ (б), 0.2%Pt/N-УНТ (в), 0.2%Pt/МУНТ (г). Образцы синтезированы методом пропитки. Некоторые отдельные атомы обозначены стрелками.

вторых, наблюдается увеличение интегральной интенсивности пика с максимумом при ~ 337.5 эВ с 56 % для образца 0.2%Pd/МУНТ до 60–70 % для (1–2)%Pd/N-УНТ (см. рис 3, б–г).

Определяющая роль атомарных $\text{Pd}^{2+}\text{-N}_{\text{Py}}$ -форм в реакции разложения муравьиной кислоты обнаружена при сравнении активности монодисперсных катализаторов 0.2%Pd/N-УНТ и 0.2%Pd/МУНТ, состоящих только из атомов или наночастиц размером 1.2 нм соответственно. Как видно из рис. 4, использование N-УНТ в качестве носителя приводит к значительному увеличению активности нанесенного палладия, температура 50%-го превращения уменьшается

на 55 °С. Кроме того, регистрируется увеличение селективности реакции в отношении образования водорода с 92 до 96 %. Были рассчитаны значения TOF на катализаторах (см. табл. 1) и обнаружено увеличение TOF для 0.2%Pd/N-УНТ по сравнению с 0.2%Pd/МУНТ (762 и 180 ч^{-1} соответственно). Данное значение TOF реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе, протекающей при повышенных температурах, превосходит большинство значений для атомарных и наноразмерных катализаторов Pd/C (Pd/N-C), описанных в литературе [29]. Снижение TOF при увеличении содержания палладия от 0.2 до 2 мас. % в катализаторах Pd/N-УНТ

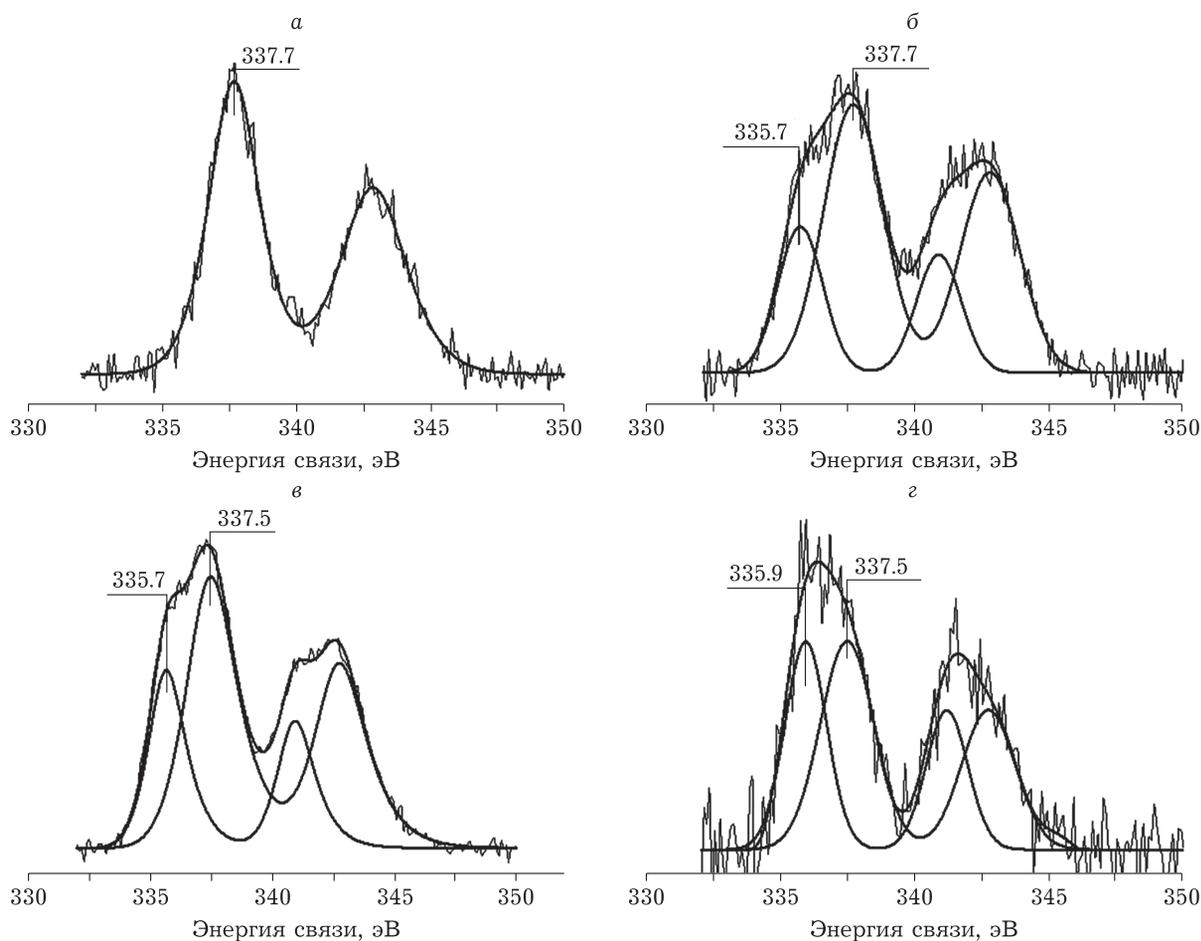


Рис. 3. Спектры Pd3d для Pd/C катализаторов, приготовленных методом пропитки: 0.2%Pd/N-УНТ (а), 1%Pd/N-УНТ (б), 2%Pd/N-УНТ (в) и 0.2%Pd/МУНТ (г).

позволяет сделать однозначный вывод о том, что отдельные атомы палладия значительно активнее наночастиц (см. табл. 1).

Катализаторы Pt/N-УНТ и Pt/МУНТ

В катализаторе 0.2%Pt/N-УНТ, синтезированном методом пропитки, на изображениях HAADF-STEM также зафиксировано множество отдельных атомов (см. рис. 1, в). Однако в этом образце дополнительно определяются наночастицы со средним размером 1.1 нм в отличие от катализатора 0.2%Pd/N-УНТ. Следует отметить, что при использовании в качестве носителя недопированного азотом МУНТ формируются близкие по размеру наночастицы (1.2 нм), однако отдельные атомы в катализаторе отсутствуют (см. рис. 1, г и табл. 1). В спектрах Pt4f этих двух катализаторов наблюдается одинаковый набор пиков с максимумами при 71.7, 72.9 и 74.9 эВ, которые относятся к металлическим частицам платины Pt⁰, окисленным формам пла-

тины Pt²⁺ в составе оксидных или гидроксидных форм и окисленным формам платины Pt⁴⁺ соответственно [30, 31]. Однако пик с энергией связи 72.9 эВ относят также к атомарно-дисперсным формам платины [32, 33]. Видно (рис. 5), что при переходе от МУНТ к N-УНТ относительный вклад формы платины с $E_{св}(Pt4f) = 72.9$ эВ увеличивается с 30 до 42 %, что указывает на формирование в допированном азотом образце атомарных форм платины.

Положительная роль носителя N-УНТ по сравнению с недопированными МУНТ подтверждается данными каталитической активности нанесенных платиновых (0.2 мас. %) катализаторов. Температура 50%-го превращения муравьиной кислоты уменьшается на 15 °С (см. рис. 4), а значение TOF увеличивается с 493 до 965 ч⁻¹ (см. табл. 1). При этом селективность в отношении образования водорода увеличивается с 93 до 97 %. Увеличение содержания платины в Pt/N-УНТ до 1 мас. % сопровождается незначительным уве-

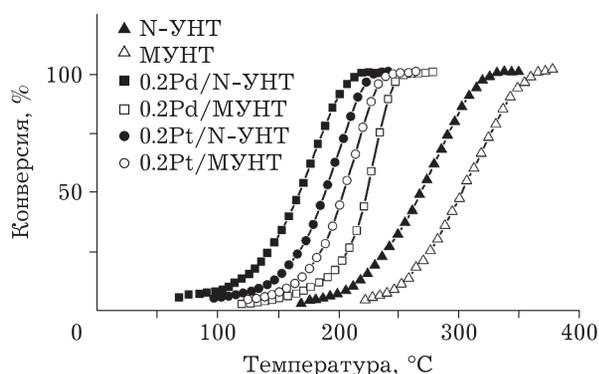


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии муравьиной кислоты на углеродных носителях (N-УНТ и МУНТ) и нанесенных Pd(Pt)-катализаторах, приготовленных методом пропитки.

личением размера наночастиц до 1.4 нм при сохранении отдельных атомов. Наблюдаемое при этом уменьшение TOF до 432 ч^{-1} с учетом данных хемосорбции CO, как и в случае Pd/N-УНТ, можно объяснить уменьшением соотношения атомы/наночастицы в катализаторе.

Сравнение Pd/N-УНТ и Pt/N-УНТ катализаторов

Сравнение результатов исследования Pd/N-УНТ и Pt/N-УНТ катализаторов, полученных методом пропитки, показывает, что использование N-УНТ в качестве носителя является эффективным подходом для получения атомарных металлических катализаторов. При этом в случае Pd/N-УНТ уменьшение содержания палладия до 0.2 мас. % позволило получить 100%-й атомарный катализатор, тогда как в катализаторах Pt/N-УНТ присутствуют отдельные ато-

мы и наночастицы вне зависимости от концентрации платины. Ранее при нанесении платины на азотсодержащие углеродные нановолокна с использованием предшественника H_2PtCl_6 мы также обнаружили, что уменьшение содержания платины до 0.3 мас. % не позволяет получить 100%-й атомарный катализатор [34]. В данной работе для нанесения металлов были использованы предшественники, в которых палладий и платина находятся в катионной (Pd^{2+}) и анионной ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$) формах. Можно заключить, что для получения 100%-х атомарных катализаторов предпочтительнее предшественник металла в катионной форме, который будет легко координироваться пиридиноподобными азотными центрами углеродного носителя (N-УНТ) с увеличенной электронной плотностью. В свою очередь, для синтеза атомарных катализаторов с большим содержанием металла необходимо оптимизировать N-УНТ с целью увеличения концентрации N_{Py} -центров во внешнем графеновом слое [35].

Универсальность N-УНТ в качестве носителя атомарных катализаторов подтверждают результаты исследований, показывающие отсутствие влияния способа нанесения металлов на их дисперсность. Дисперсность катализаторов 0.2%Pd/N-УНТ и 0.2%Pt/N-УНТ, синтезированных методом пропитки и осаждения, не изменяется (см. рис. 2 и 6). Анализ данных РФЭС подтверждает, что атомы металлов однотипно координируются пиридиноподобными азотными центрами N-УНТ, а их низкая способность к хемосорбции CO (см. табл. 1) позволяет сделать вывод об образовании электрон-дефицитных форм металлов.

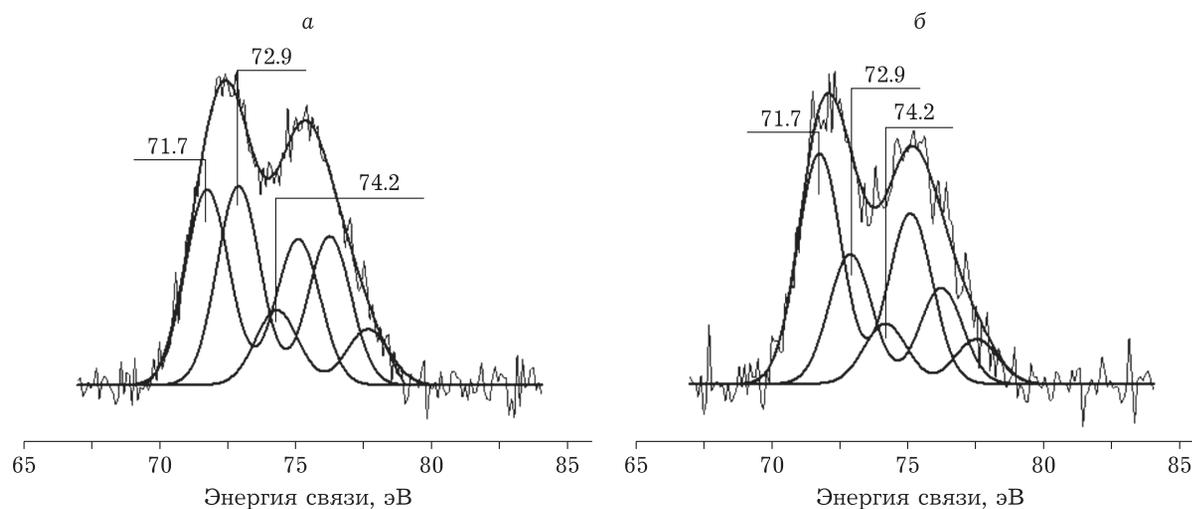


Рис. 5. Спектры $\text{Pt}4f$ для Pt/C катализаторов, приготовленных методом пропитки: 0.2%Pt/N-УНТ (а), 0.2%Pt/МУНТ (б).

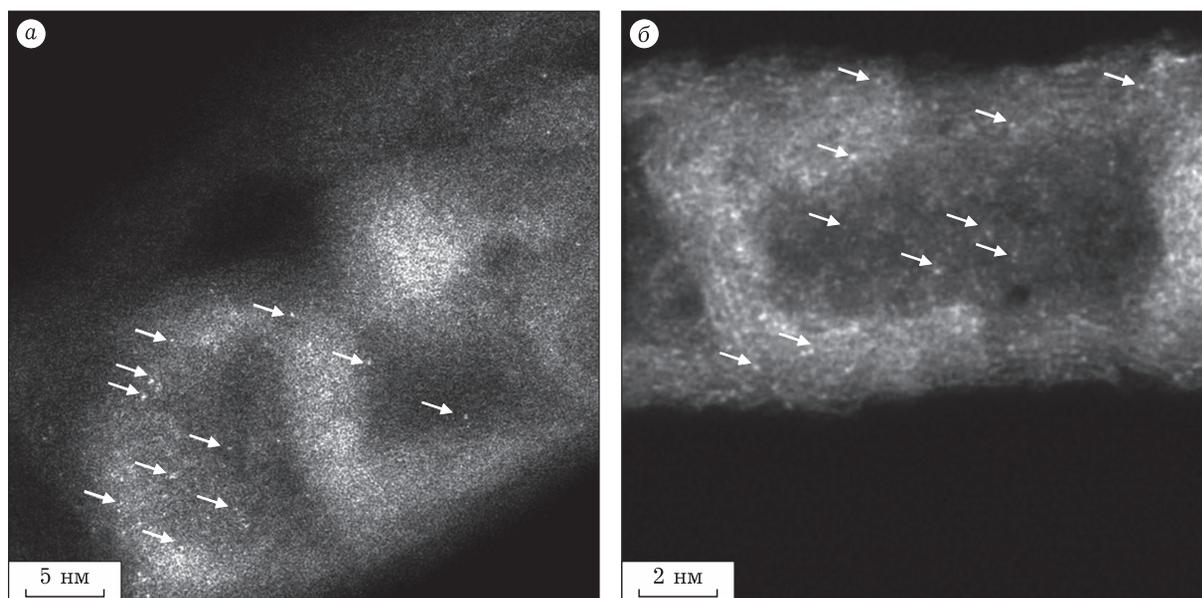


Рис. 6. HAADF-STEM-изображения катализаторов: 0.2%Pt/N-УНТ, синтезированного методом осаждения (а) и 0.2%Pd/N-УНТ, синтезированного методом жидкофазного восстановительного осаждения (б). Некоторые отдельные атомы обозначены стрелками.

Проведенные каталитические исследования серии Pd/N-УНТ обнаружили значительно более высокую активность палладиевого катализатора с атомным состоянием активного компонента по сравнению с катализаторами, состоящими из атомов и наночастиц или только из наночастиц. В серии катализаторов Pt/N-УНТ максимальную активность показывает катализатор 0.2%Pt/N-УНТ, содержащий атомы и наночастицы. Низкое значение CO/Pt (28 %) в этом катализаторе по сравнению с наноразмерным катализатором 0.2%Pt/МУНТ (60 %) подтверждает определяющую роль атомарной платины в реакции разложения муравьиной кислоты (рис. 7). Кроме того, как показали исследования, атомарные формы Pd и Pt способствуют увеличению селективности по водороду на 4 %, что соответствует уменьшению концентрации нежелательного монооксида углерода в 2.3 раза. Квантово-химические расчеты показывают, что низкое координационное число одиночного атома металла является более предпочтительным для превращения молекулы муравьиной кислоты [19]. Энергетически выгодными являются два пути превращения с участием одиночных атомов. Первый путь протекает через разрыв связи С–Н и образование карбоксильной группы на одиночных атомах металла, закрепленных на пиридиноподобных азотных центрах. Второй путь протекает через активацию молекулы муравьиной кислоты на пиридиноподобных азотных центрах с

разрывом связи О–Н и затем разрывом связи С–Н в образующемся формиат-ионе на атомах металла.

Важным вопросом является стабильность атомарных катализаторов, в том числе для реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе, протекающей при повышенных температурах (>150 °С). Специально проведенные эксперименты показали стабильность катализаторов 0.2%Pd/N-УНТ и 0.2%Pt/N-УНТ в реакции разложения муравьиной кислоты (рис. 8). Видно, что в ходе реакции значения конверсии и селективности не изменяются. Кроме того, исследование образцов после реакции методом HAADF-STEM выявило присутствие отдельных атомов металлов в этих катализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование палладиевых и платиновых катализаторов на углеродных нанотрубках (N-УНТ и МУНТ) при изменении содержания металлов (0.2–2 мас. %) и метода нанесения (пропитка и осаждение). Обнаружена положительная роль N-УНТ по сравнению с МУНТ в стабилизации отдельных атомов нанесенных металлов и уменьшении размера наночастиц в катализаторах. Стабилизация металлов в виде отдельных атомов подтверждается данными методов HAADF-STEM, РФЭС и хемосорбции CO.

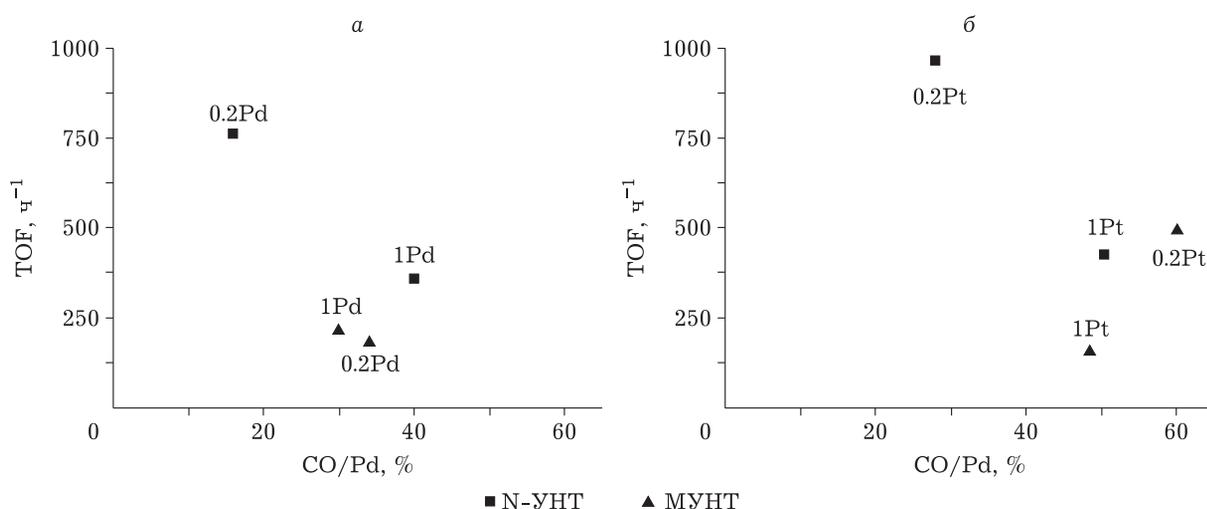


Рис. 7. Зависимость значения TOF в реакции разложения муравьиной кислоты при 125 °С от соотношения CO/Pd(Pt) по данным хемосорбции CO на нанесенных Pd (а) и Pt (б) катализаторах, приготовленных методом пропитки.

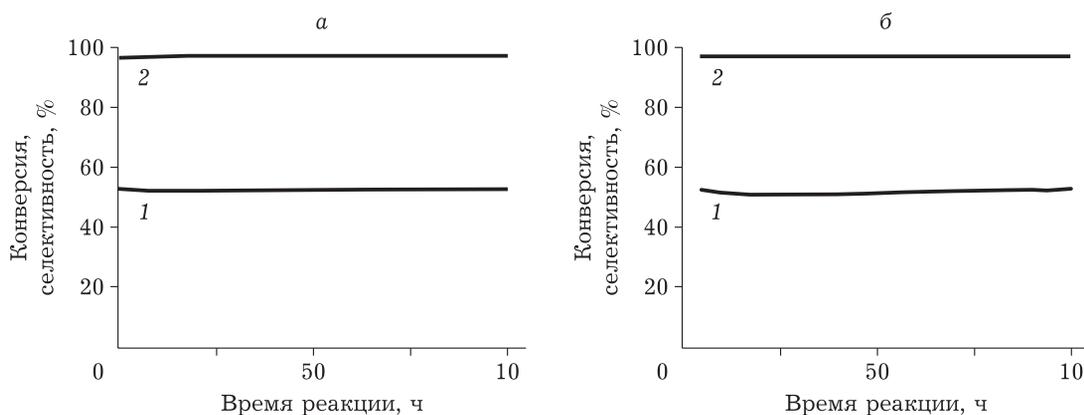


Рис. 8. Результаты испытаний на стабильность (1 – конверсия, 2 – селективность) катализаторов, приготовленных методом пропитки: 0.2%Pd/N-УНТ (а) и 0.2%Pt/N-УНТ (б). Тестирование в изотермическом режиме при конверсии муравьиной кислоты ~50 %.

При содержании палладия 0.2 мас. % получен 100%-й атомарный катализатор, состоящий из атомов палладия, стабилизированных на пиридиноподобных азотных центрах N-УНТ ($\text{Pd}^{2+}-\text{N}_{\text{Py}}$). Увеличение содержания палладия до 2 мас. % в катализаторе сопровождается формированием наночастиц размером до 1.4 нм при сохранении отдельных атомов. Катализаторы (0.2–1)%Pt/N-УНТ состоят из атомов и наночастиц размером 1.1–1.6 нм.

Обнаружена значительно более высокая активность атомарных форм металлов по сравнению с наночастицами в реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе. Значение TOF увеличивается в 2–4 раза при одновременном увеличении селективности по водороду на 4 %, что соответствует уменьшению концентрации CO в 2.3 раза. Показано, что в ходе реакции атомар-

ная дисперсность металлов сохраняется и, как результат, катализаторы демонстрируют стабильные значения активности и селективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках проекта № FWUR-2024-0033.

Авторы выражают благодарность А. Н. Субоч, Е. В. Матус и А. Н. Еременко за помощь в синтезе образцов. Авторы благодарят Л. С. Кибис, Д. А. Свинцицкого, О. А. Стонкус, А. С. Лисицина и В. И. Соболева за помощь в исследовании образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 He L., Weniger F., Neumann H., Beller M. Synthesis, characterization, and application of metal nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon: catalysis beyond electrochemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55, No. 41. P. 12582–12594.

- 2 Cao Y., Mao S., Li M., Chen Y., Wang Y. Metal/porous carbon composites for heterogeneous catalysis: old catalysts with improved performance promoted by N-doping // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, No. 12. P. 8090–8112.
- 3 Li M., Xu F., Li H., Wang Y. Nitrogen-doped porous carbon materials: promising catalysts or catalyst supports for heterogeneous hydrogenation and oxidation // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6, No. 11. P. 3670–3693.
- 4 Dhiman M., Polshettiwar V. Supported single atom and pseudo-single atom of metals as sustainable heterogeneous nanocatalysts // *ChemCatChem.* 2018. Vol. 10, No. 5. P. 881–906.
- 5 Liu J. Catalysis by supported single metal atoms // *ACS Catal.* 2017. Vol. 7, No. 1. P. 34–59.
- 6 Younas M., Rezakazemi M., Arbab M. S., Shah J., Rehman W. U. Green hydrogen storage and delivery: utilizing highly active homogeneous and heterogeneous catalysts for formic acid dehydrogenation // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. Vol. 47, No. 22. P. 11694–11724.
- 7 Navlani-García M., Mori K., Kuwahara Y., Yamashita H. Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts // *NPG Asia Mater.* 2018. Vol. 10, No. 4. P. 277–292.
- 8 Al-Nayili A., Majdi H. Sh., Albayati T. M., Saady N. M. C. Formic acid dehydrogenation using noble-metal nano-heterogeneous catalysts: towards sustainable hydrogen-based energy // *Catalysts.* 2022. Vol. 12, No. 3. Art. 324.
- 9 Bulushev D. A., Ross J. R. H. Towards sustainable production of formic acid // *ChemSusChem.* 2018. Vol. 11, No. 5. P. 821–836.
- 10 Bulushev D. A., Ross J. R. H. Heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO₂ and bicarbonates to formic acid and formates // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2018. Vol. 60, No. 4. P. 566–593.
- 11 Zalomaeva O. V., Podyacheva O. Yu., Suboch A. N., Kibis L. S., Kholdeeva O. A. Aerobic oxidation of syringyl alcohol over N-doped carbon nanotubes // *Appl. Catal., A.* 2022. Vol. 629. Art. 118424.
- 12 Образцова И. И., Еременко Н. К., Велякина Ю. Н. Кинетика реакции гидрирования нитробензола на палладиевом катализаторе, нанесенном на нааноалмаз // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 3, С. 422–427.
- 13 Podyacheva O. Yu., Lisitsyn A. S., Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Stonkus O. A., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. Influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles // *Catal. Today.* 2018. Vol. 301. P. 125–133.
- 14 Podyacheva O. Y., Simonov P. A., Yashnik S. A., Kvon R. I., Stonkus O. A., Sobolev V. I., Khairulin S. R., Bukhtiyarov V. I. Concurrent anchoring of Au NPs and amine groups under the decomposition of supported L-arginine-Au(III) complexes: a simple way to active Au/C catalyst for pure hydrogen production // *ChemistrySelect.* 2022. Vol. 7, No. 35. Art. e202201110.
- 15 Terrones M., Terrones H., Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. Q., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M., Kohler-Redlich Ph., Rühle M., Zhang J. P., Cheetham A. K. Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, No. 25. P. 3932–3934.
- 16 Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2005. Vol. 5, No. 9. P. 1345–1363.
- 17 Arrigo R., Hävecker M., Schlögl R., Su D. S. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes // *Chem. Commun.* 2008. No. 40. P. 4891–4893.
- 18 Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Fedoseeva Yu. V., Kurenya A. G., Asanov I. P., Vilkov O. Y., Koós A. A., Grobert N. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, No. 37. P. 23741–23747.
- 19 Bulushev D. A., Bulusheva L. G. Catalysts with single metal atoms for the hydrogen production from formic acid // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2022. Vol. 64, No. 4. P. 835–874.
- 20 Podyacheva O. Yu., Ismagilov Z. R. Nitrogen-doped carbon nanomaterials: to the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis // *Catal. Today.* 2015. Vol. 249. P. 12–22.
- 21 Lesiak B., Mazurkiewicz M., Malolepszy A., Stobinski L., Mierzwa B., Mikolajczuk-Zychora A., Juchniewicz K., Borodzinski A., Zemek J., Jiricek P. Effect of the Pd/MWCNTs anode catalysts preparation methods on their morphology and activity in a direct formic acid fuel cell // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 387. P. 929–937.
- 22 Arrigo R., Schuster M. E., Xie Z., Yi Y., Wowsnick G., Sun L. L., Hermann K. E., Friedrich M., Kast P., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. Nature of the N–Pd interaction in nitrogen-doped carbon nanotube catalysts // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5, No. 5. P. 2740–2753.
- 23 Bulushev D. A., Zacharska M., Shlyakhova E. V., Chuvilin A. L., Guo Y., Beloshapkin S., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Single isolated Pd²⁺ cations supported on N-doped carbon as active sites for hydrogen production from formic acid decomposition // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, No. 2. P. 681–691.
- 24 He Z., Dong B., Wang W., Yang G., Cao Y., Wang H., Yang Y., Wang Q., Peng F., Yu H. Elucidating interaction between palladium and N-doped carbon nanotubes: effect of electronic property on activity for nitrobenzene hydrogenation // *ACS Catal.* 2019. Vol. 9, No. 4. P. 2893–2901.
- 25 Huang F., Deng Y., Chen Y., Cai X., Peng M., Jia Z., Ren P., Xiao D., Wen X., Wang N., Liu H., Ma D. Atomically dispersed Pd on nanodiamond/graphene hybrid for selective hydrogenation of acetylene // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, No. 41. P. 13142–13146.
- 26 Vilé G., Albani D., Nachtegaal M., Chen Z., Dontsova D., Antonietti M., López N., Pérez-Ramírez J. A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54, No. 38. P. 11265–11269.
- 27 Matus E. V., Suboch A. N., Lisitsyn A. S., Svintsitskiy D. A., Modin E., Chuvilin A., Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Yu. Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst // *Diamond Relat. Mater.* 2019. Vol. 98. Art. 107484.
- 28 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. Vol. 11, No. 21. P. 3724–3727.
- 29 Bulushev D. A., Golub F. S., Trubina S. V., Zvereva V. V., Bulusheva L. G., Gerasimov E. Y., Navlani-García M., Krot A. D., Jena H. S. Single-atom Pd catalysts supported on covalent triazine frameworks for hydrogen production from formic acid // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. Vol. 5, No. 9. P. 12887–12896.
- 30 Vovk E. I., Kalinkin A. V., Smirnov M. Yu., Klembovskii I. O., Bukhtiyarov V. I. XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO₂ // *J. Phys. Chem. C.* 2017. Vol. 121, No. 32. P. 17297–17304.

- 31 Ono L. K., Yuan B., Heinrich H., Cuenya B. R. Formation and thermal stability of platinum oxides on size-selected platinum nanoparticles: support effects // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, No. 50. P. 22119–22133.
- 32 Kim Y.-T., Ohshima K., Higashimine K., Uruga T., Takata M., Suematsu H., Mitani T. Fine size control of platinum on carbon nanotubes: from single atoms to clusters // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45, No. 3. P. 407–411.
- 33 Kawasaki H., Yamamoto H., Fujimori H., Arakawa R., Inada M., Iwasaki Y. Surfactant-free solution synthesis of fluorescent platinum subnanoclusters // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, No. 21. P. 3759–3761.
- 34 Bulushev D. A., Zacharska M., Lisitsyn A. S., Podyacheva O. Yu., Hage F. S., Ramasse Q. M., Bangert U., Bulusheva L. G. Single atoms of Pt-group metals stabilized by N-doped carbon nanofibers for efficient hydrogen production from formic acid // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, No. 6. P. 3442–3451.
- 35 Golub F. S., Gerasimov E. Y., Prosvirin I. P., Plusnin P. E., Bolotov V. A., Parmon V. N., Bulushev D. A. Engineering of the N-doped carbon support for improved performance of supported Pd catalysts in hydrogen production from gas-phase formic acid // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, No. 59. P. 22439–22452.