

ФИО соискателя: Черепанова Вера Александровна

Название диссертации: Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания

Шифр специальности – 1.4.4 – Физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета: 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>
23 октября 2025 года

Дата приёма к защите
27 октября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/>
28 октября 2025 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ЧЕРЕПАНОВА ВЕРА АЛЕКСАНДРОВНА

ФОРМИРОВАНИЕ И ДИНАМИКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛАХ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

академик РАН, д.х.н. Анаников Валентин Павлович

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУ-
КОВОДИТЕЛЬ:

Анаников Валентин Павлович,
доктор химических наук, академик Российской академии наук,
заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных
катализаторов (№30) ФГБУН Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬ-
НЫЕ ОППО-
НЕНТЫ:

Соколов Максим Наильевич,
доктор химических наук (02.00.01 неорганическая химия),
заведующий Лабораторией синтеза комплексных соединений
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО
РАН (г. Новосибирск).

Кузнецов Николай Юрьевич,
доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), старший
научный сотрудник Лаборатории эффективного катализа ФГБУН
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмея-
нова РАН.

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗА-
ЦИЯ:

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное
подразделение Федерального государственного бюджетного науч-
ного учреждения Уфимского федерального исследовательского
центра Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «30» декабря 2025 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного
совета 24.1.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ин-
ституте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу:
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте ин-
ститута (<http://zioc.ru>). Автореферат размещён на официальном сайте Высшей аттестацион-
ной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации
(<https://vak.minobrnauki.gov.ru>).

Автореферат разослан «_____» ноября 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять учёному
секретарю диссертационного совета 24.1.092.02 по адресу:
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.1.092.02 ИОХ РАН



к.х.н. Е.А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Реакции кросс-сочетания представляют собой важнейший инструмент современного органического синтеза, нашедший широкое применение в фармацевтической промышленности, агрохимии и материаловедении. Эффективность этих процессов в значительной степени определяется используемыми нанесёнными катализаторами, где ключевое значение приобретает изучение динамики металлических наночастиц в объёме и на поверхности носителей. Исследование механизмов трансформации, вымывания и агрегации частиц необходимо для создания стабильных, эффективных, обладающих высокой селективностью каталитических систем, соответствующих принципам «зелёной химии» и требованиям экономической и экологической эффективности.

Углеродные материалы служат перспективными носителями благодаря широкой доступности, а также регулируемой площади поверхности и возможности лёгкой модификации путём внедрения функциональных групп для тонкой настройки свойств целевых материалов. Однако традиционные методы анализа, такие как электронная микроскопия в различных реализациях, сталкиваются с проблемой обработки больших массивов данных. Каждое изображение содержит большое количество информации, в частности, в поле изображения может находиться до нескольких тысяч наноразмерных структур, формирующих наблюдаемые макросвойства. Однако, обладая ресурсами рядового исследователя, провести объективный анализ всей имеющейся информации на всех изображениях с одного образца, который может содержать несколько десятков и даже сотен частиц, невозможно. Поэтому современные исследования требуют интеграции экспериментальных методов с алгоритмами машинного обучения для количественного анализа распределения наночастиц, их размеров, упорядоченности для формирования массива объективных и достоверных данных. Несмотря на определенный прогресс в области машинного зрения и анализа больших данных, многие фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов каталитических процессов, остаются недостаточно изученными, в том числе роль дефектов подложки в поддержании каталитической активности и механизмы динамических превращений частиц в реальных условиях.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью комплексного подхода, сочетающего экспериментальные исследования с методами цифровых технологий, для создания нового поколения высокоэффективных и воспроизводимых катализаторов на основе углеродных материалов.

Основной **целью** диссертационной работы является комплексное изучение процессов синтеза, структурной эволюции и каталитических характеристик нанесённых катализаторов типа М/С (металл/углерод), а также разработка подходов к их оптимизации с использованием интеграции экспериментальных и цифровых методов анализа. Проведено системное исследование динамики палладиевых наночастиц в условиях каталитических реакций и разработаны новые цифровые инструменты для их автоматизированной идентификации, количественного анализа и мониторинга.

Таким образом, цель работы заключалась не только в традиционном изучении морфологии и активности катализаторов, но и в тестировании на практике концепции цифровой химии — сочетания эксперимента с современными методами машинного обучения и автоматизированной обработки данных.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать поведение и устойчивость палладиевых прекатализаторов в различных растворителях, выявить закономерности их трансформации и определить влияние растворителя, условий приготовления и времени хранения на формирование наночастиц на поверхности углеродных носителей.

2. Разработать методы получения допированных углеродных материалов (азот-, фосфор- и сера-допированных) и провести систематическое сравнение вклада допирования и удельной поверхности в каталитическую активность и стабильность полученных катализаторов.

3. Проверить каталитическую активность синтезированных и охарактеризованных катализаторов в реакциях Сузуки — Мияура и Мизороки — Хека, провести исследования стабильности, вымывания наночастиц и воспроизводимости синтеза.

4. Апробировать алгоритмы компьютерной обработки изображений, включая машинное обучение и нейронные сети, для автоматического выявления дефектов подложек, определения распределения наночастиц и отслеживания их динамики в ходе каталитических процессов.

5. Разработать методику мониторинга изменений распределения и морфологии металлических частиц как в растворе, так и на поверхности одного и того же наночастица подложки, в том числе под воздействием реагентов и в ходе протекания реакций кросс-сочетания.

6. Провести комплексные физико-химические исследования (СЭМ, ПЭМ, ЭДС, ИСП-АЭС, ЯМР и др.) для подтверждения достоверности результатов применения

цифровых методов анализа и установить корреляцию между структурными характеристиками катализаторов и их каталитической активностью.

Таким образом, работа направлена на формирование целостной научной концепции, в которой **традиционные экспериментальные методы** синтеза и анализа катализаторов интегрируются с **цифровыми технологиями обработки данных**, что обеспечивает новый уровень научной интерпретации результатов.

Научная новизна. Разработана комплексная методология исследования динамики наночастиц палладия на углеродных носителях. Впервые установлено, что образование гетерогенной фазы продолжается даже после удаления видимого осадка, что критически влияет на воспроизводимость синтеза. Показано, что максимальная каталитическая активность достигается при синергетическом сочетании удельной площади поверхности и гетероатомного допирования носителя. Разработан инновационный подход к визуализации дефектов углеродных материалов с использованием палладиевых наночастиц в качестве маркеров, дополненный автоматизированными алгоритмами машинного обучения для анализа электронно-микроскопических изображений. Комплексное исследование процессов вымывания и агломерации наночастиц в реакциях кросс-сочетания позволило установить сложный характер их динамики, включающий конкурирующие процессы диспергирования и агрегации. Предложенная методология обеспечивает принципиально новый уровень точности и воспроизводимости в изучении каталитических систем.

Практическая значимость

Результаты исследования имеют прикладное значение для разработки и оптимизации катализаторов на основе углеродных носителей. Был разработан комплекс методик для создания и оптимизации Pd/C катализаторов. Разработан регламент воспроизводимого синтеза нанесённых катализаторов с использованием доступного сырья, обеспечивающий морфологическую идентичность продуктов. Предложена инновационная методика автоматизированного анализа дефектов поверхности с применением палладиевых наночастиц в качестве маркеров и алгоритмов машинного обучения для обработки СЭМ-изображений. Созданные алгоритмы позволяют количественно оценивать упорядоченность наночастиц и проводить корреляцию этого параметра с наблюдаемой каталитической активностью. Автоматизация анализа значительно ускоряет обработку данных и повышает достоверность результатов, что открывает перспективы для масштабных исследований каталитических материалов и их промышленного применения.

Степень достоверности

Степень достоверности работы подтверждается применением комплекса взаимодополняющих методов исследования: РФЭС, ИК-Фурье спектроскопии, СЭМ с ЭДС-анализом,

ПЭМ, ИСП-АЭС и ЯМР-спектроскопии. Статистическая обработка данных по распределению наночастиц (на выборках порядка 100–200 частиц на образец) и воспроизводимые результаты каталитических испытаний обеспечивают статистическую значимость выводов. Установленные корреляции между условиями синтеза, морфологией наночастиц и каталитической активностью, а также согласованность данных, полученных независимыми методами (ЭДС и РФЭС, автоматизированный и визуальный анализ микрофотографий), подтверждают обоснованность научных положений. Верификация алгоритмов машинного обучения проводилась сравнением с ручной разметкой. Результаты работы апробированы в публикациях в рецензируемых научных журналах.

Структура работы

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 27 рисунков, 4 схемы, 10 таблиц. Состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 236 источников. В работу также включены благодарности и список сокращений.

Личный вклад автора заключается в планировании и проведении экспериментов по синтезу углеродных материалов и нанесённых катализаторов, исследовании кинетики и динамики процессов формирования наночастиц, проведении каталитических испытаний и анализа образцов физико-химическими методами. Автор принимал непосредственное участие в интерпретации экспериментальных данных, включая анализ электронно-микроскопических изображений и результатов каталитических тестов, а также в подготовке и апробации полученных результатов на научных конференциях и при подготовке публикаций.

Апробация работы. По материалам исследования опубликовано 5 статей, а также 8 тезисов докладов на всероссийских, региональных и международных научных конференциях. Основные результаты работы докладывались на XII Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2021» (2021, Санкт-Петербург), Европейском симпозиуме по органической химии, виртуальный мини-симпозиум (2021, онлайн), научной конференции-школе «Новые горизонты катализа и органической химии» (2022, Москва) VII Всероссийском молодёжном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (НБНМ 2022, Новосибирск); шестой международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексобразования» (2022, Москва); научной конференции-школе «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (2023, Москва); 2-й Китайско-Российском симпозиуме по химии и материалам (2024, Москва); XIII Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2024» (2024, Санкт-Петербург). Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 19-73-20124 и плана научно-исследовательской работы ИОХ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установлена временная нестабильность растворов палладиевых прекурсоров (солей Pd(II) и комплекса Pd₂dba₃), проявляющаяся в непрерывном образовании гетерогенной фазы даже после удаления видимого осадка. Показано, что данные динамические процессы оказывают существенное влияние на воспроизводимость получения каталитических систем.
2. Экспериментально выявлена и систематизирована проблема воспроизводимости синтеза нанесённых катализаторов, обусловленная неоднородностью магнитного поля лабораторной мешалки. Показано, что положение реакционного сосуда на мешалке является критическим параметром, влияющим на кинетику синтеза, морфологию формируемых наночастиц и их каталитическую активность.
3. На примере реакций кросс-сочетания (Сузуки — Мияура, Мизороки — Хека) показано, что каталитическая активность и стабильность нанесённых палладиевых катализаторов определяются сочетанием морфологии углеродного носителя и его химической модификации. Доказано, что допирование углеродной матрицы гетероатомами (P, N, S) даже при меньшей удельной поверхности носителя обеспечивает активность, сопоставимую с коммерческими катализаторами.
4. Разработан и экспериментально апробирован метод диагностики углеродных подложек с использованием палладиевых наночастиц в качестве маркеров дефектов углеродной поверхности. Установлена взаимосвязь между распределением наночастиц и типом дефектов поверхности, что позволило впервые количественно оценить степень дефектности поверхности и связать её с каталитической активностью.
5. Разработана и апробирована методология мониторинга динамики наночастиц в ходе каталитических реакций кросс-сочетания, основанная на комбинации темнопольной СПЭМ-микроскопии и алгоритмов автоматизированного анализа изображений. Показано, что динамические процессы с участием наночастиц (вымывание, агломерация, обратное осаждение) в реакционных средах носят неаддитивный характер и определяются синергетическим взаимодействием компонентов реакционной смеси.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Факторы, влияющие на синтез нанесённых катализаторов

На первом этапе диссертационной работы было проведено исследование поведения предшественников палладиевых катализаторов в растворах. Обнаружено непрерывное образование гетерогенной фазы даже после удаления видимого осадка. На примере солей PdCl_2 , PdBr_2 и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в этаноле и ТГФ установлено, что процессы нуклеации и роста частиц продолжаются в течение 24 часов, причём кинетика и размеры образующихся наночастиц существенно зависят от природы растворителя и прекурсора. Исследование кинетики нуклеации нульвалентного комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ также продемонстрировало быстрое образование наночастиц палладия сразу после отделения твёрдой фазы. Методом ПЭМ-микроскопии установлено, что в различных растворителях происходит формирование наноразмерных структур, причём динамика их образования существенно зависит от природы растворителя. Наблюдения, проведённые как через несколько секунд после отделения твёрдой фазы, так и спустя 24 часа, выявили характерные паттерны эволюции наночастиц в различных растворителях.

Исследование процесса образования наночастиц выявило существенное влияние перемешивания на их характеристики. В отличие от статических систем, где частицы демонстрировали сходные параметры при идентичных условиях, изменения в параметрах перемешивания приводили к значительной вариабельности морфологии и размеров наночастиц. При одновременной постановке множества реакций образования наночастиц палладия были выявлены различия, связанные с положением сосудов на магнитной мешалке. Для этого была спроектирована специальная подставка, позволяющая следить за изменениями как при удалении сосуда от центра мешалки по радиусу, так и при увеличении высоты его расположения над мешалкой (рисунок 1).

В ходе исследования были выявлены различия в скорости протекания реакций и в размере полученных частиц. Нанесение палладиевых наночастиц проводилось из комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$. Растворенный комплекс имеет ярко-карминовый цвет и обесцвечивается в ходе разложения, поскольку растворимый продукт разложения — dba — практически не имеет цвета. В литературе также описано, что обесцвечивание раствора $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ указывает на разложение комплекса более чем 95%. Это позволило визуально наблюдать за разницей скоростей разложения с помощью интервальной съёмки. Кроме того, различия были подтверждены кинетическими кривыми для четырёх реакционных смесей. После окончания реакции измерялись диаметры полученных палладиевых наночастиц. Размеры частиц в близстоящих сосудах могли различаться более чем в два раза.

Полученные данные были подтверждены для других процессов, в частности синтеза катализаторов Pd/C.

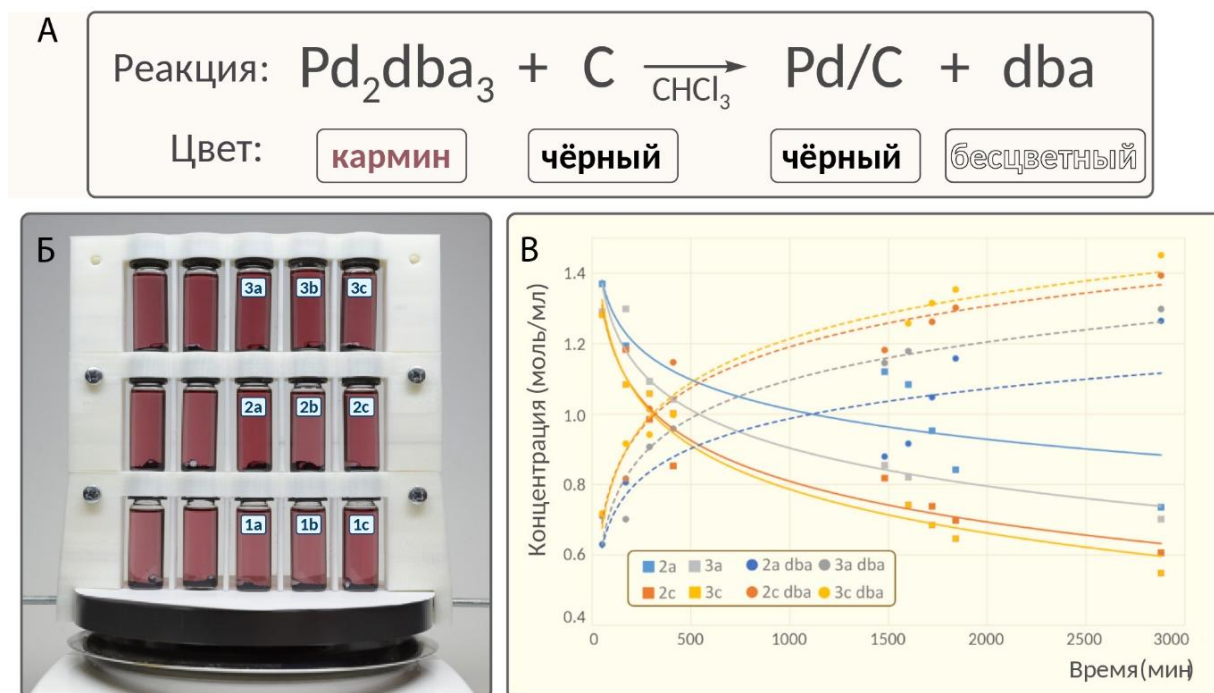


Рисунок 1. Экспериментальные результаты получения катализатора Pd/C. (А) — Уравнение реакции синтеза катализатора Pd/C с указанием окраски компонентов; (Б) — Экспериментальная установка с виалами на магнитной мешалке (виалы промаркированы как 1a-1c, 2a-2c и 3a-3c; соответствующие обозначения указаны на других изображениях); (В) — Мониторинг реакции методом ^1H ЯМР: синие сплошная и пунктирная линии представляют концентрации связанного и свободного dba для позиции 2a, оранжевые — для позиции 2c, серые — для позиции 3a, желтые — для позиции 3c.

Для сравнения систем были проанализированы следующие параметры:

- Положение виалы относительно центра магнитной мешалки по горизонтальной и вертикальной осям. Цифра указывает на уровень расположения системы, а буква — на её удалённость от центра. Координаты расположения реакционных сосудов напрямую влияют на вращение магнитного якоря из-за неоднородности силы магнитного поля в разных точках мешалки.
- Скорость обесцвечивания, которая косвенно указывает на скорость разложения комплекса и свидетельствует о различных кинетических характеристиках реакций в разных системах.
- Положение магнитного якоря в виале. Движение якоря неразрывно связано с его расположением на мешалке: якоря в виалах, удалённых от центра мешалки, имеют тенденцию сталкиваться со стенками виал и, если сосуд не закреплён, он постепенно смещается к центру мешалки, поскольку якорь переориентируется горизонтально. Если виала закреплена,

якорь в ней наклоняется, чтобы выровняться по силовым линиям магнитного поля вращающейся мешалки. Вариации в положении якоря являются основной причиной различий в параметрах системы (схематично показано на Рисунке 2).

- Размеры наночастиц. Скорость осаждения палладия на углеродных материалах влияет на размер наночастиц. Учитывая различия в движении якорей и, как следствие, различные скорости реакций, различия в размерах наночастиц ожидаемы как при синтезе катализатора, так и при образовании наночастиц в растворе.

- Высота столбика нанотрубок: в системах, содержащих равные количества нанотрубок, различаются высоты их столбиков из-за изменений морфологии и дисперсности/плотности. Различные углы наклона якорей при перемешивании приводили к тому, что некоторые из них постоянно сталкивались со стенками виал, вызывая разрушение клубков нанотрубок. Такие клубки осаждались более рыхло по сравнению с изначальными.

В результате наблюдений за системой с помощью интервальной съёмки отмечено, что растворы в позициях 1a и 1b обесцветились первыми, а 1c — вскоре после них. Растворы в позициях 3a и 2a обесцветились последними. Остальные заняли промежуточное положение по времени обесцвечивания. Различия в скорости прохождения реакций были подтверждены ЯМР-мониторингом. Полученные данные свидетельствуют о значительном снижении скорости реакции для всех позиций, расположенных выше поверхности мешалки.

В результате анализа данных исследования были сформулированы следующие рекомендации для постановки реакций, чувствительных к перемешиванию (в особенности гетерогенных): необходимо использовать один сосуд, расположенный по центру магнитной мешалки; для повторного синтеза желательно использовать один тип (модель) мешалки; идентичные параметры перемешивания (скорость, температура); геометрическое положение реакционных сосудов; размер и тип перемешивающего элемента.

Допирование и морфология подложек в дизайне катализаторов

Был разработан новый подход синтеза фосфор-допированных углеродных материалов для исследования влияния характеристик углеродных подложек на свойства катализаторов. В качестве эффективного решения апробировано использование дешёвых, стандартизированных и технологически доступных источников исходных материалов — сладких газированных напитков, в частности, колы, в роли комплексного предшественника углеродных материалов. Данная методика отличается высокой экономической эффективностью ввиду низкой стоимости исходного сырья.

Кола представляет особый интерес в качестве многокомпонентной системы, содержащей сахарозу в качестве углеродного источника, фосфорную кислоту, а также источники гетероатомов — кофеин, ароматизирующие добавки и органические красители. Диетическая

кола дополнительно содержит цитрат натрия, цикламат натрия, аспартам и ацесульфам калия, что обеспечивает дополнительное допирование фосфором, серой и азотом. Данная смесь может быть приготовлена и путём смешения соответствующих реагентов, однако использование готовых напитков, производимых в промышленных масштабах, значительно удешевляют исходный материал.

Методика синтеза включала предварительное концентрирование напитков с получением двух типов прекурсоров: полностью обезвоженного порошка и вязкой "карамели" с остаточной влагой. Пиролиз прекурсоров проводили в трубчатой печи в атмосфере аргона при 600°C. Из порошкообразного прекурсора образовывался твёрдый материал с гладкой поверхностью (СМ1), в то время как карбонизация вязкой фазы приводила к формированию пенообразной структуры из тонких чешуек (СМ2).

Для увеличения удельной поверхности полученные материалы дополнительно подвергали механической обработке в шаровой мельнице. В результате было получено шесть типов углеродных подложек, различающихся по типу исходного сырья (обычная или диетическая кола), способу приготовления прекурсора и наличию механической обработки (Таблица 1).

Таблица 1. Список полученных образцов углеродных материалов и их обозначение.

Название образца	Источник получения	Способ приготовления	Постобработка
СМ1	Обычная кола	Карбонизация твёрдого остатка	-
ВМ-СМ1	Обычная кола	Карбонизация твёрдого остатка	Измельчение в шаровой мельнице
СМ2	Обычная кола	Карбонизация вязкого остатка	-
ВМ-СМ2	Обычная кола	Карбонизация вязкого остатка	Измельчение в шаровой мельнице
ZM	Диетическая кола	Карбонизация вязкого остатка	-
ВМ-ZM	Диетическая кола	Карбонизация вязкого остатка	Измельчение в шаровой мельнице

Характеризация синтезированных углеродных материалов выявила значительные различия в их структурных и химических свойствах. Метод БЭТ показал, что материалы СМ1 и СМ2 обладали высокой начальной удельной поверхностью — 289 и 332 м²/г соответственно, в то время как образец ZM демонстрировал крайне низкое значение — 3,4 м²/г. Обработка в шаровой мельнице существенно увеличила удельную поверхность всех материалов, особенно для ZM, где показатель вырос до 232 м²/г.

Элементный анализ показал принципиальные различия в химическом составе материалов. Образцы из обычной колы (СМ1, СМ2) содержали незначительное количество фосфора

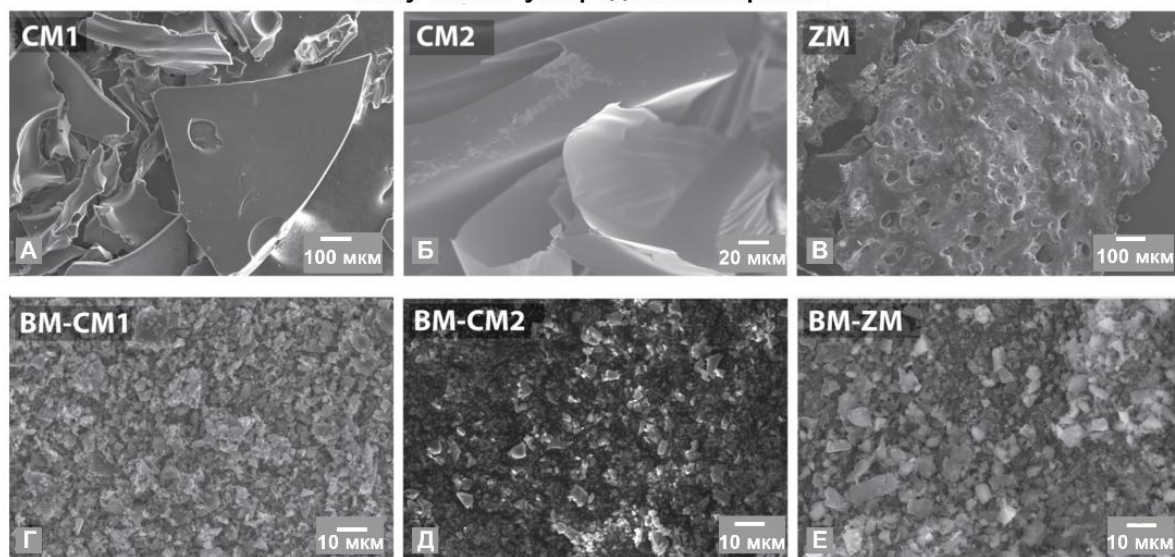
(0,3–0,6 мас.%) и следовые количества азота. Напротив, материал ZM, полученный из диетической колы, характеризовался высоким содержанием гетероатомов: 5,2–5,6 мас.% фосфора, 1,5 мас.% серы и 4,1–5,4 ат.% азота (Таблица 2). РФЭС-анализ подтвердил включение азота в углеродную матрицу в формах пиридинового и пиррольного азота.

Таблица 2. Характеризация углеродных материалов.

Название образца	$S_{уд}$, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Содержание элементов по данным РФЭС, ат.%			
			C	O	P	N
CM1	289	0,135	88,45	8,99	0,18	0,17
BM-CM1	319	0,119	87,2	10,22	0,11	0,82
CM2	332	0,128	94,03	5,67	0,15	0,16
BM-CM2	459	0,181	88,79	10,74	0,15	0,31
ZM	3,4	0	63,75	21,31	4,42	5,41
BM-ZM	232	0,057	71,83	18,09	2,7	4,11
Pd/C _{ком}	1157	0,422	C	O	P	N

Морфологические исследования выявили структурные особенности материалов: CM1 состоял из угловатых частиц 10–500 мкм (Рисунок 2А), CM2 — из тонких чешуек (Рисунок 2Б), а ZM образовывал крупные пористые частицы (Рисунок 2В). Обработка в шаровой мельнице приводила к измельчению всех материалов до чешуек размером от сотен нанометров до нескольких микрометров (Рисунок 2Г–Е).

Полученные углеродные материалы



Pd/углеродный материал

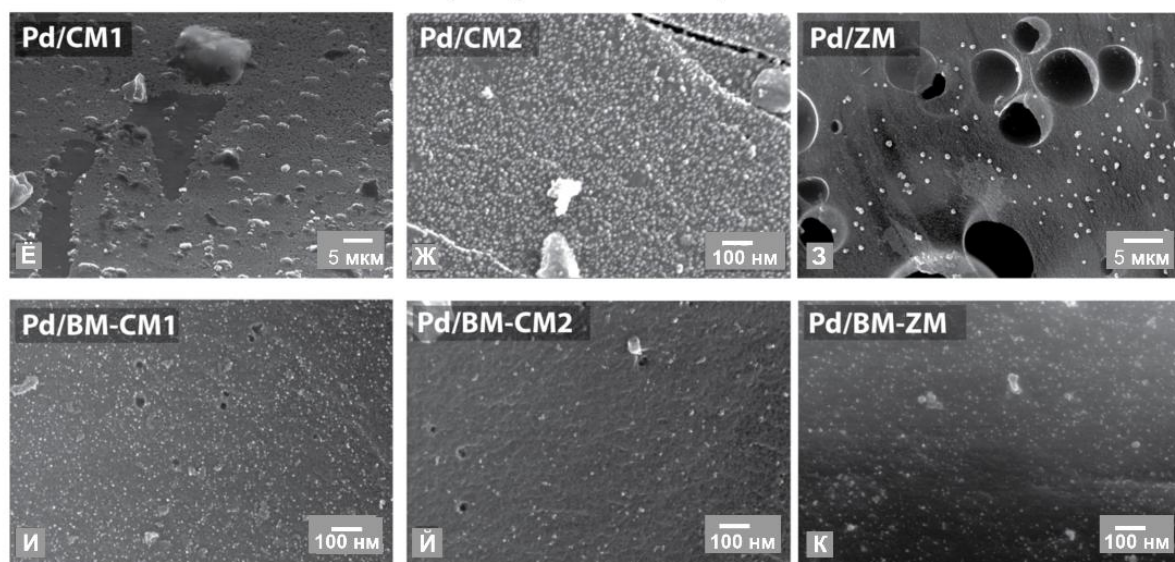


Рисунок 2. СЭМ изображения полученных углеродных материалов (А–В), углеродных материалов после измельчения в шаровой мельнице (Г–Е) и нанесённых наночастиц палладия на соответствующие углеродные материалы (Ё–К).

Инфракрасная спектроскопия зафиксировала наличие фосфатных групп во всех материалах, а также гидроксильных и карбонильных групп на поверхности. Таким образом, комбинированное использование физико-химических методов анализа позволило установить взаимосвязь между составом исходного сырья, условиями синтеза и конечными свойствами углеродных материалов.

Для получения каталитических систем на основе углеродных материалов был использован метод нанесения палладия из раствора нуль-валентного комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в хлороформе. Ключевой задачей являлось достижение равномерного распределения наночастиц палладия по поверхности носителей с контролируемым размером.

Исследование влияния количества наносимого металла на морфологию наночастиц на поверхности показало, что использование 1 мас.% Pd на исходном носителе CM1 приводит к формированию сплошного слоя палладия (Рисунок 2Ё), что нежелательно для каталитического применения. Оптимальное распределение наночастиц со средним диаметром, равным 9 нм, было достигнуто при снижении концентрации металла до 0,1 мас.% (образец Pd 0,1 мас.%/CM1).

Принципиально иная картина наблюдалась для носителя CM1, предварительно обработанного в шаровой мельнице (BM-CM1). Даже при загрузке 1 мас.% палладия на поверхности BM-CM1 формировались равномерно распределённые наночастицы со средним диаметром 5 нм без признаков агрегации или образования сплошного слоя (Рисунок 2И). Элементный анализ ЭДС подтвердил равномерное распределение по поверхности как палладия, так и фосфора.

Аналогичные закономерности были зафиксированы для носителя CM2. На исходном CM2, имеющем более высокую удельную поверхность, чем CM1, наночастицы не образовывали сплошного покрытия, однако их средний размер (9 нм для Pd/CM2) был больше, чем на измельчённом образце (Рисунок 2Ж). Обработка в шаровой мельнице (образец BM-CM2) позволила получить значительно более мелкие частицы палладия со средним диаметром 5 нм (Pd/BM-CM2) (Рисунок 2Й).

Нанесение палладия на носитель ZM привело к бимодальному распределению частиц. Наряду с преобладающей фракцией мелких наночастиц (средний диаметр 6 нм), на поверхности присутствовали единичные крупные сферические агломераты диаметром около 50 нм (Рисунок 23). Статистический анализ показал, что на одну такую крупную частицу приходилось около 375 малых наночастиц. Измельчение носителя (BM-ZM) позволило нивелировать этот эффект и получить однородное распределение наночастиц палладия со средним диаметром 6 нм (Рисунок 2К).

Активность синтезированных палладиевых катализаторов сравнивалась в реакциях кросс-сочетания. В реакции Сузуки — Мияуры с деактивированным субстратом (п-броманизолом) наиболее эффективными оказались катализаторы на основе материалов из диетической колы. Катализатор Pd/BM-ZM показал конверсию 91%, превзойдя коммерческий катализатор Pd/C (69%), несмотря на меньшую удельную поверхность носителя и больший размер частиц палладия.

Механическая обработка в шаровой мельнице существенно повышала активность всех катализаторов. Например, для пары Pd/ZM и Pd/BM-ZM конверсия увеличилась с 69% до 91%, а для Pd/CM2 и Pd/BM-CM2 — с 7% до 33%. Это подтверждает важность морфологии носителя для каталитических свойств.

В реакции Мизороки — Хека в жёстких условиях проявилось преимущество гетероатомного допирования. Катализатор Pd/BM-ZM показал конверсию 65%, сравнимую с коммерческим образцом (67%), и значительно превзошёл Pd/BM-CM2 (17%). Наименьшую активность демонстрировали катализаторы с неизмельчёнными носителями: Pd/CM2 (2%) и Pd/ZM (10%).

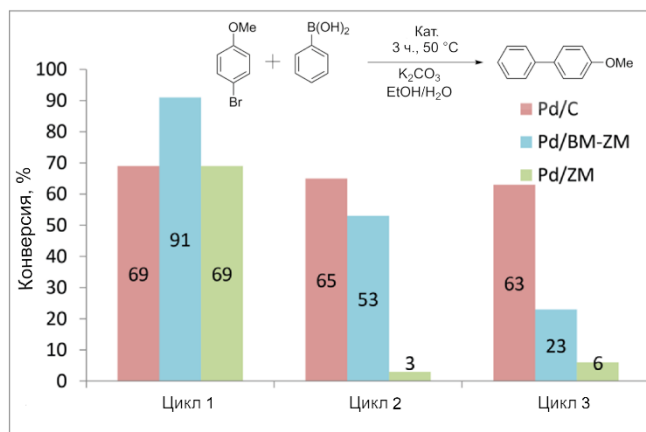


Рисунок 3. Конверсии продукта реакции при многократном использовании нанесённых палладиевых катализаторов. Схемы реакций и гистограммы конверсий: для коммерческого катализатора Pd/C, Pd/BM-ZM, Pd/ZM.

В дополнение изучалась стабильность полученных катализаторов в модельной реакции п-броманизола с фенилбороновой кислотой. Исследование многократного использования палладиевых катализаторов позволило выявить, что в зависимости от типа носителя катализаторы демонстрируют различные модели деградации. Катализатор Pd/BM-ZM демонстрировал постепенное снижение конверсии с 91% до 53% и 23% в трёх последовательных циклах, в то время как коммерческий аналог Pd/C сохранял стабильную активность (Рисунок 3).

Микроскопический анализ выявил различия в механизмах дезактивации. Для Pd/ZM наблюдалось образование крупных агломератов (>100 нм) и появление участков поверхности без палладия, что свидетельствует о переходе металла в раствор. В случае Pd/BM-ZM отмечалось лишь незначительное увеличение размера частиц (с 6,4 до 7,3 нм), указывающее на более стабильное закрепление наночастиц.

Сравнительный анализ показал, что механическая обработка носителя в шаровой мельнице существенно улучшает стабильность катализаторов. Допирование гетероатомами само по себе не предотвращает вымывание палладия в раствор, но в сочетании с оптимизированной морфологией носителя позволяет создавать системы с повышенной устойчивостью.

Каталитическая активность систем металл-углерод определяется сложным сочетанием текстурных и химических характеристик носителя. Проведённое исследование выявило,

что традиционные параметры — удельная поверхность и размер металлических наночастиц — не всегда являются определяющими.

Установлено, что носители со схожей удельной поверхностью (BM-CM1 — 319 м²/г и BM-CM2 — 459 м²/г) формируют наночастицы палладия одинакового размера (5 нм), однако демонстрируют различную каталитическую активность. Это свидетельствует о вторичной роли абсолютного значения удельной поверхности по сравнению с морфологией носителя.

Критически важным фактором оказалось гетероатомное допирование. Катализаторы на носителях ZM и BM-ZM с высоким содержанием фосфора, азота и серы продемонстрировали активность, превосходящую системы на носителях с более развитой текстурой. Примечательно, что Pd/BM-ZM показал исключительную эффективность несмотря на меньшую удельную поверхность (232 м²/г) и больший размер частиц по сравнению с коммерческим аналогом.

Микропористость носителя оказывает неоднозначное влияние: хотя теоретически она может ограничивать массоперенос, катализатор BM-ZM с минимальным объёмом микропор (0,057 см³/г) проявил наивысшую активность. Это подтверждает, что химическая модификация поверхности может компенсировать текстурные ограничения.

Таким образом, ключевым параметром при проектировании катализаторов является не абсолютное значение удельной поверхности, а синергетическое сочетание морфологических характеристик и контролируемого гетероатомного допирования углеродной матрицы.

Применение методов машинного обучения для характеристики катализаторов

Проведённые исследования показали, что изучение катализаторов методами электронной микроскопии сопровождается получением значительных массивов данных, ручная обработка которых чрезвычайно трудоёмка. В связи с этим последующая работа была направлена на автоматизацию анализа нанесённых катализаторов.

На первом этапе была создана база данных СЭМ-изображений, содержащая 1000 микрофотографий углеродных подложек с наночастицами палладия. База данных включает два типа изображений: 750 изображений с упорядоченным расположением наночастиц на подложке и 250 изображений с хаотичным распределением наночастиц.

Упорядоченное расположение наночастиц возникает благодаря их селективному закреплению на дефектных участках углеродной поверхности, где энергия связывания значительно выше. Эти дефекты, включая границы зёрен, края графеновых слоёв и точечные де-

фекты, образуют регулярные структуры, которые визуализируются через паттерны распределения частиц. Таким образом, наночастицы выступают в роли маркеров, выявляющих "скрытые" структурные особенности углеродного материала.

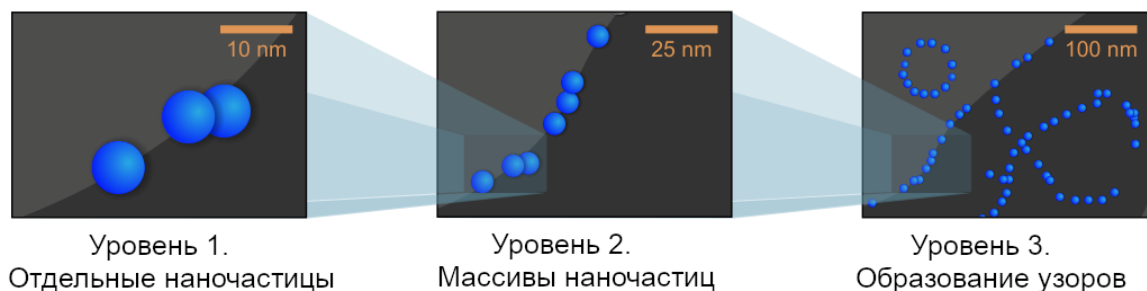


Рисунок 4. Три уровня изучения металлических наночастиц, нанесённых на углеродные подложки.

Созданная база данных охватывает пять порядков величины — от отдельных наночастиц (1 нм) до макроскопических паттернов (100 мкм), что позволяет изучать многоуровневую организацию каталитических систем (Рисунок 4). Все изображения получены с идентичными параметрами съёмки, что обеспечило репрезентативность и сопоставимость данных. Этот массив данных послужил основой для разработки и обучения алгоритмов машинного обучения, направленных на автоматизацию анализа морфологии катализаторов.

На изображениях с упорядоченным распределением частиц на поверхности были идентифицированы четыре основных типа дефектов, к которым прикреплялись частицы:

- Границы листов, визуализируемые как контрастные границы с расположением частиц вдоль края.
- Границы зёрен, проявляющиеся в виде сетчатых паттернов из замкнутых контуров.
- Топологические дефекты (изгибы поверхности) с градиентом яркости.
- Точечные дефекты, соответствующие одиночным частицам.

Для автоматизации анализа была применена нейросетевая архитектура, обученная на созданной базе данных. Обучение проводилось на размеченных вручную изображениях с выделением всех паттернов частиц. Результаты показали, что точность автоматизированной разметки в большинстве случаев превосходит ручной анализ, особенно для поверхностей с выраженными дефектами и упорядоченными структурами.

Использование наночастиц металла в качестве маркирующих частиц для дефектов поверхности доказало свою универсальность для различных материалов. Данное преимущество делает разработанную методику перспективным инструментом, открывающим новые возможности для стандартизации и автоматизации исследований в области катализа.

Для количественного анализа распределения наночастиц был разработан автоматизированный подход, основанный на сравнении шести методов детектирования: локальных мак-

симумов интенсивности (LM), Лапласа — Гаусса (LOG), разности Гаусса (DOG), детерминанта Гессе (DON), экспоненциальной аппроксимации (Exp) и глубоких нейронных сетей (DNN). Сравнение методов с ручным определением всех частиц на четырёх СЭМ-изображениях показало, что наилучшая точность была достигнута методом экспоненциальной аппроксимации. Применение данного метода ко всему массиву СЭМ-изображений позволило посчитать количество частиц для каждого изображения и рассчитать ряд статистических данных (Рисунок 5).

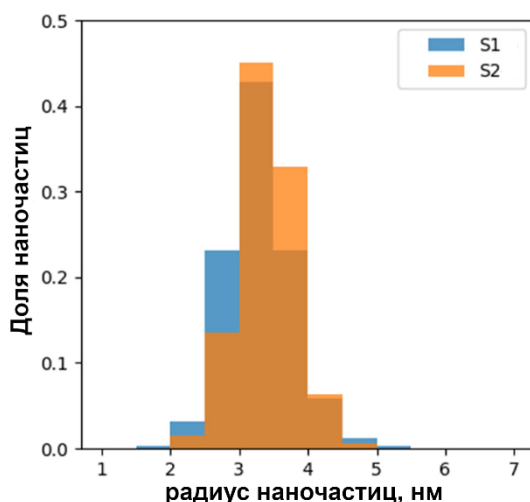


Рисунок 5. Визуальное представление сравнения распределения радиусов частиц для двух СЭМ-изображений катализаторов Pd/C: S1 — с упорядоченным; S2 — с неупорядоченным распределением частиц на поверхности.

Определение пространственных координат и геометрических параметров наночастиц позволило создать инновационную методику количественной оценки упорядоченности частиц, основанной на двух взаимодополняющих принципах. Первый подход (О-признаки) анализирует ориентацию локальных групп частиц, включая общую согласованность ориентаций (O_1), частичную согласованность (O_2) и долю надёжных ориентаций (O_3). Вторым подход (L-признаки) оценивает способность частиц формировать протяжённые линейные структуры, учитывая количество линий (L_1), их гладкость (L_2), прямолинейность (L_3) и долю соединённых частиц (L_4).

Верификация метода на тестовой выборке продемонстрировала точность классификации 0,957 при использовании линейного метода опорных векторов. Важно отметить, что предложенная система из семи интерпретируемых признаков показала эффективность, сопоставимую с эффективностью глубоких нейронных сетей, содержащих миллионы параметров, зачастую лишённых строгого физического смысла.

Практическое применение метода выявило корреляцию между степенью упорядоченности и стабильностью катализатора. Катализаторы на носителях с упорядоченным распре-

лением частиц (графит) демонстрировали сохранение наночастиц на поверхности после реакций Сузуки — Мияуры и Мизороки — Хека, в то время как на носителях с неупорядоченным распределением наблюдались процессы растворения и агломерации. Количественный анализ подтвердил увеличение степени упорядоченности для графитового носителя после каталитических испытаний (Рисунок 6).

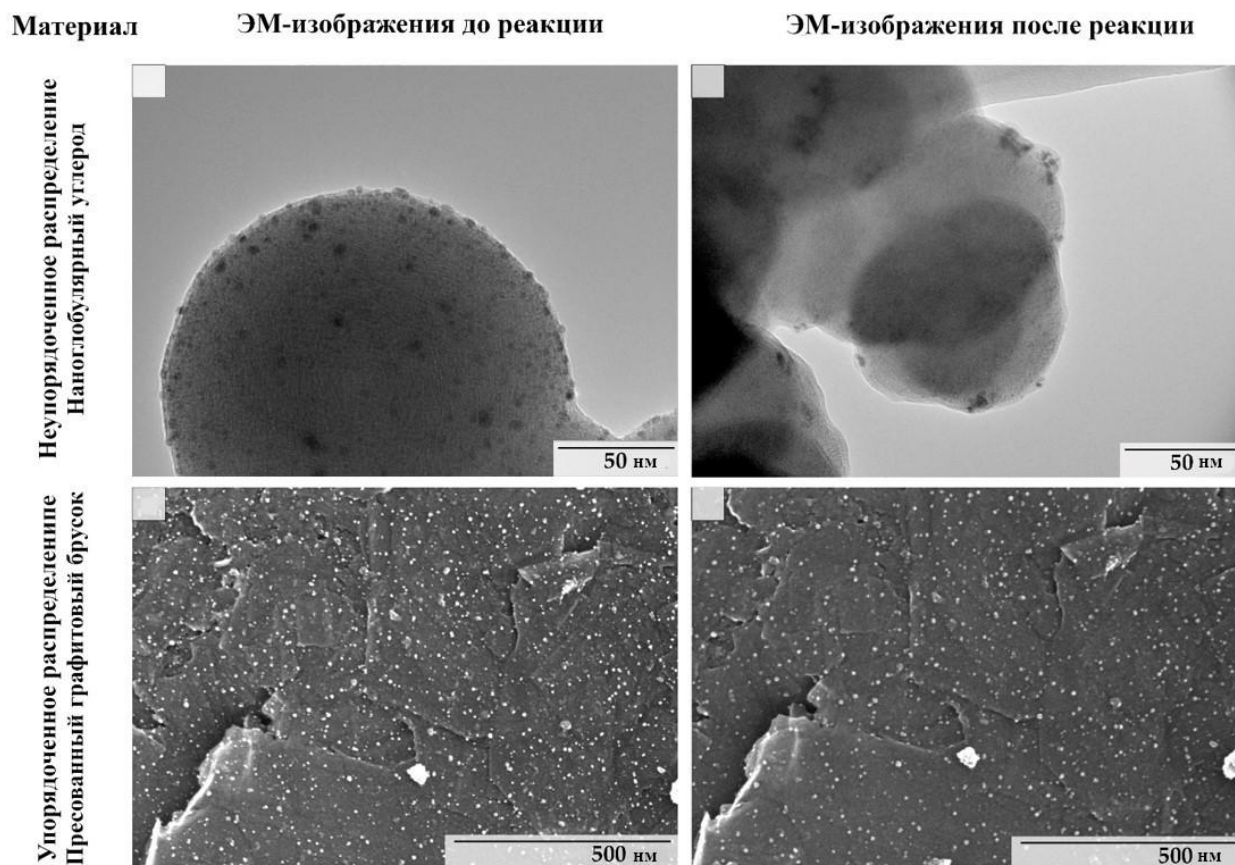


Рисунок 6. Анализ изображений до и после реакции: примеры поведения катализатора с неупорядоченным расположением частиц (Pd на наноглобулярном углероде) и упорядоченным (Pd на графите) в каталитических условиях.

Разработанный подход обеспечивает объективную количественную оценку упорядоченности наночастиц и устанавливает прямую связь между структурой поверхности и функциональными свойствами катализаторов, что открывает новые возможности для направленного дизайна каталитических систем.

Следующим этапом в развитии применения нейросетей для характеристики катализаторов стало их использование для отслеживания динамики каталитических частиц в ходе химических превращений на одном и том же участке подложки. Для систематического изучения факторов был проведён ряд модельных реакций кросс-сочетания с предварительными тестами влияния индивидуальных компонентов на катализаторы. В качестве каталитической системы использовались палладиевые частицы, нанесённые на ПЭМ-сетки. Применение темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии позволило

получать детализированные изображения одних и тех же частиц до и после изучаемых процессов.

Анализ выявил сложные динамические процессы: движение, вымывание и обратное осаждение частиц, рост агломератов. Наиболее значительные изменения наблюдались при совместном действии реагентов, причём эффекты не были аддитивными.

Автоматизация анализа с помощью нейросетей позволила количественно оценить изменения распределения частиц. Полученные данные демонстрируют, что динамика наночастиц в каталитических условиях определяется синергетическим взаимодействием компонентов реакционной среды.

ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение предшественников каталитических систем на основе палладия в различных растворителях. Выявлена их временная нестабильность, приводящая к изменению состава растворов и невозпроизводимости результатов синтеза. Обнаружено, что образование гетерогенной фазы продолжается даже после удаления видимого осадка, что подчёркивает необходимость контроля временных параметров при приготовлении катализаторов.
2. Разработаны и апробированы методические рекомендации, обеспечивающие морфологическую идентичность и воспроизводимость характеристик катализаторов. Ключевыми элементами методики являются использование определённого реакционного сосуда, стандартизированных условий перемешивания (магнитная мешалка) и унифицированного оборудования. Эти меры позволяют минимизировать технологические вариации и обеспечить получение катализаторов с предсказуемыми свойствами.
3. Разработаны методики синтеза допированных углеродных материалов из легкодоступного сырья. Показано, что полученные катализаторы демонстрируют активность, сопоставимую с коммерческими аналогами, что подтверждает их перспективность для практического применения. Установлено, что в изученных системах каталитическая активность определяется синергетическим сочетанием морфологических характеристик носителя (площадь поверхности, распределение дефектов) и его химической модификации (допирование гетероатомами P, N, S).
4. Создана систематизированная база данных СЭМ-изображений с упорядоченным и неупорядоченным распределением металлических наночастиц на поверхности углеродных материалов. На её основе разработан и апробирован новый метод диагностики углеродных

подложек, основанный на использовании палладиевых наночастиц в качестве маркеров дефектов. Впервые предложен подход к количественной оценке дефектности поверхности и создан алгоритмический комплекс машинного обучения, обеспечивающий автоматическую разметку изображений, идентификацию дефектов (границы зёрен, точечные дефекты, изгибы графеновых слоёв) и определение степени упорядоченности наночастиц.

5. Проведено комплексное исследование стабильности нанесённых катализаторов в процессе каталитических реакций кросс-сочетания. С использованием физико-химических методов изучены процессы дезактивации, включая вымывание палладия и агломерацию наночастиц. Установлено, что долговременная стабильность каталитической системы напрямую определяется исходным распределением металлических частиц, которое, в свою очередь, задаётся структурными особенностями углеродного носителя.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Cherepanova V. A.**, Gordeev E. G., Ananikov V. P. «Magnetic Stirring May Cause Irreproducible Results in Chemical Reactions», *JACS Au*, 2025, 5, 8, 3789. (Q1, IF - 8,5)
2. Boiko D. A., Sulimova V. V., Kurbaev M. Y., Kopylov A. V., Seredin O. S., **Cherepanova V. A.**, Pentsak E. O., Ananikov V. P. «Automated Recognition of Nanoparticles in Electron Microscopy Images of Nanoscale Palladium Catalysts», *Nanomaterials*, 2022, 12, 3914. (Q1, IF - 5,3)
3. Boiko D. A., Pentsak E. O., **Cherepanova V. A.**, Gordeev E. G., Ananikov V. P. «Deep neural network analysis of nanoparticle ordering to identify defects in layered carbon materials», *Chemical science*, 2021, 12, 7428. (Q1, IF - 7,4)
4. Pentsak E.O., Galushko A.S., **Cherepanova V.A.**, Ananikov V.P. «How to Make a Cocktail of Palladium Catalysts with Cola and Alcohol: Heteroatom Doping vs. Nanoscale Morphology of Carbon Supports», *Nanomaterials*, 2021, 11, 2599. (Q1, IF - 5,3)
5. Boiko D.A., Pentsak E.O., **Cherepanova V.A.**, Ananikov V. P. «Electron microscopy dataset for the recognition of nanoscale ordering effects and location of nanoparticles», *Scientific Data*, 2020, 7, 101. (Q1, IF - 6,9)
6. **Cherepanova V.A.**, Galushko A.S., Ananikov V.P. Study of the dynamics of nanoscale systems on the surface of carbon materials under conditions of catalytic cross-coupling processes // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”. St. Petersburg. September 2–6, 2024, с. 410. <https://events.spbu.ru/events/mendeleev-2024>
7. **Cherepanova V.A.**, Galushko A.S., Ananikov V.P. Study of the dynamics of nanoscale systems on the surface of carbon materials under conditions of catalytic cross-coupling processes // 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials May 29–June 1 2024, Skoltech, Moscow, Russian Federation, с. 81. <https://events.skoltech.ru/srscm>
8. **В.А. Черепанова**, В.П. Анаников Характеризация частиц нанесённых катализаторов с помощью средств сканирующей электронной микроскопии // «Лучшие катализаторы для органического синтеза»: сборник тезисов докладов научной конференции-школы, 12-14 апреля 2023, Москва, 2023. С. 111.
9. **Cherepanova V. A.**, Pentsak E. O., Boiko D. A., Ananikov V. P. Transformations of supported metal catalysts and their interaction with carbon substrate // The Sixth International Scientific Conference “Advances in synthesis and complexing”: сборник тезисов докладов, 26-30 сентября 2022, Москва, РУДН, 2022, с. 381.

10. **Черепанова В. А.** Динамические превращения нанесенных металлических катализаторов и их взаимодействие с углеродными подложками.// VII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых» (НБНМ 2022). Сборник тезисов докладов 23 – 26 августа 2022, Новосибирск - с. 327.
11. **В.А. Черепанова, Е.О. Пенцак, А.С. Галушко, В.П. Анаников.** Как сделать коктейль катализаторов из колы и питьевого спирта? Допирование гетероатомами vs увеличение площади углеродной подложки // Новые горизонты катализа и органической химии. Сборник тезисов докладов 19-20 мая 2022, Москва, ИОХ РАН, с. 82.
12. **Cherepanova V. A., Pentsak E. O., Galushko A. S., Ananikov V. P.** How to make a cocktail of palladium catalysts from Coca-Cola and (water-based ethanol solutions) potable ethanol? Heteroatoms doping vs. surface area of carbon support. The XII International conference on chemistry for young scientist «Mendeleev2021», 6-10 сентября 2021, Санкт-Петербург, СПбГУ, с.381.
13. **Cherepanova V. A., Pentsak E. O., Boiko D. A., Ananikov V. P.,** Transformations of Supported Metal Catalysts and Their Interaction with Carbon Substrate, European Symposium on Organic Chemistry Virtual Mini Symposium, 5-6 июля, 2021.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю и глубокую благодарность своему научному руководителю, академику РАН, доктору химических наук Валентину Павловичу Ананикову, за грамотное руководство, неоценимую помощь на всех этапах выполнения работы и неизменное внимание к моим исследованиям.

Особая благодарность: к.х.н. Пенцаку Е.О., асп. Бойко Д.А., к.х.н. Галушко А.С., к.х.н. Гордееву Е.Г., к.х.н. Ерохину К.С., д.х.н. Кашину А.С., к.х.н. Архиповой Д.М., к.х.н. Сахаровой Л.Т., асп. Козлову К.С., к.ф.-м.н. Сулимовой В.В., асп. Курбакову М.Ю., к.т.н. Копылову А.В., к.ф.-м.н. Середину О.С. за совместную работу, полезные научные дискуссии и поддержку. Инж.-иссл. Фахрутдинову А.Н. за регистрацию ЯМР спектров и ценные советы.

Своим учителям и наставникам: к.х.н. Ромашову Л.В., к.х.н. Шевелёвой Е.Е., Ракитиной Н.Г., Пашинскому А.М.

Своей семье и друзьям: Прохоренко И.Н., к.х.н. Барминой Г.А., Черепановой Л.В., Черепанову А.В., Ротанову Д.И., Галивонджян А.Х.