

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

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

Москва – 2025

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	17
1.1 Каталитические процессы в реакциях кросс-сочетания	17
1.2 Динамические процессы на поверхности нанесённых катализаторов	23
1.3 Методы изучения динамических превращений катализаторов	29
1.4 Углеродные подложки для катализаторов	35
1.5 Методы получения гетерогенных катализаторов	42
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1 Физико-химические методы	47
2.1.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с ЭДС-анализом.....	47
2.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	47
2.1.3 Темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ).....	47
2.1.4 ЯМР-спектроскопия	48
2.1.5 Индуктивно-связанная плазма с атомно-эмиссионной спектроскопией (ИСП-АЭС).....	48
2.1.6 Анализ удельной поверхности по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ).....	48
2.1.7 Инфракрасная спектроскопия	49
2.1.8 Измерение и анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	49
2.2 Приготовление катализаторов	49
2.2.1 Синтез допированных углеродных подложек	49
2.2.2 Синтез катализаторов с содержанием палладия 1 масс. %	50

2.2.3 Синтез катализаторов с содержанием палладия 0,005 масс. % и построение кинетических кривых.....	50
2.2.4 Синтез катализаторов с содержанием меди 1 масс. %.....	51
2.2.5. Синтез наночастиц палладия	51
2.2.6 Нанесение палладия на сетку	51
2.3. Модельные каталитические реакции	52
2.3.1 Используемые реагенты	52
2.3.2 Реакция Сузуки — Мияуры	52
2.3.3 Повторное использование катализаторов	53
2.3.4 Реакция Мизороки — Хека.....	53
2.3.5 Отслеживание динамики частиц при обработке индивидуальными реагентами	53
2.3.6. Отслеживание динамики частиц в реакционной смеси.....	54
2.4 Процедуры пробоотбора наночастиц из растворов.....	54
2.4.1 Захват наночастиц из реакционной смеси.....	54
2.4.2 Захват наночастиц после разложения прекурсоров	54
2.5 Компьютерная обработка изображений	55
2.5.1 Измерение размеров частиц.....	55
2.5.2 Разметка и классификация дефектов поверхности	55
2.5.3 Определение сравнительных скоростей процессов получения наночастиц	55
Глава 3. Обсуждение результатов	57
3.1 Факторы, влияющие на синтез нанесённых катализаторов	57
3.1.1 Природа прекурсоров катализаторов.....	57
3.1.2 Влияние растворителей на динамику прекатализаторов.....	60

3.1.3 Влияние кинетики формирования на морфологию наночастиц	63
3.1.4 Кинетические аспекты нанесения наночастиц на подложку	66
3.1.5 Влияние перемешивания на морфологию углеродных подложек.....	73
3.2 Допирование и морфология подложек в дизайне катализаторов	76
3.2.1 Синтез фосфор-допированных углеродных материалов	76
3.2.2 Характеризация допированных углеродных материалов	80
3.2.3 Приготовление катализаторов с допированными подложками	84
3.2.4 Активность катализаторов в реакциях Сузуки — Мияуры и Мизороки — Хека	85
3.2.5 Свойства носителя, определяющие активность катализатора	88
3.2.6 Многократное использование катализаторов	91
3.3 Применение методов машинного обучения для характеристики катализаторов	94
3.3.1 Создание базы данных микрофотографий	94
3.3.2 Идентификация дефектов на поверхности подложек	98
3.3.4 Автоматическое распознавание наночастиц	104
3.3.5 Отслеживание динамики наночастиц в ходе реакций	111
Выводы	119
Список сокращений и условных обозначений	121
Благодарности	123
Список литературы	124

Введение

Актуальность темы исследования

Реакции кросс-сочетания относятся к числу наиболее востребованных инструментов современного органического синтеза, они нашли широкое применение как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленности, включая фармацевтику, агрохимию и создание материалов нового поколения [1]. Их значение трудно переоценить: именно эти реакции обеспечили прорыв в создании сложных органических структур, необходимых для медицинской химии, разработки функциональных материалов и синтеза природных соединений.

Ключевым фактором, определяющим эффективность кросс-сочетаний, является природа применяемых катализаторов. Современное развитие катализа требует не только высокой активности, но и долговременной стабильности катализаторов при многократных циклах работы. В этой связи особое значение приобретает изучение механизмов трансформации металлических наночастиц на поверхности носителей. Понимание динамики этих процессов позволяет раскрыть фундаментальные закономерности каталитических процессов, определяющих их активность и селективность, что открывает путь к созданию более устойчивых, воспроизводимых и экономически целесообразных каталитических систем.

Особое внимание в современных исследованиях и промышленных стандартах качества уделяется проблеме вымывания металлических частиц в реакционную среду. Этот процесс, с одной стороны, приводит к потере катализатора, а с другой — может играть роль в формировании активных центров, определяющих ход реакции. Таким образом, исследование явлений вымывания, миграции, агрегации и диспергирования металлических наночастиц имеет принципиальное значение как для теории катализа, так и для практических приложений.

Важнейшим фактором, определяющим современную стратегию исследований, является необходимость следования принципам «зелёной химии». Современные каталитические процессы должны соответствовать комплексным критериям,

выходящим за рамки высокой эффективности. Наряду с достижением целевых конверсий, они обязаны удовлетворять принципам устойчивого развития, органично сочетая экологическую безопасность, экономическую целесообразность — включая атомоэкономичность — и технологическую надежность. Такой подход подразумевает минимизацию экологического воздействия, оптимизацию ресурсных затрат и обеспечение воспроизводимости процессов, что в совокупности определяет их долгосрочную жизнеспособность в условиях современных промышленных и экологических требований [2]. Особенно актуально это в условиях ограниченных источников палладия и других благородных металлов, обработка и применение которых сопряжены с высокими финансовыми затратами [3].

Использование углеродных материалов в качестве носителей для гетерогенных катализаторов представляет собой хорошо зарекомендовавший себя подход, который позволяет одновременно достичь экологических преимуществ и улучшить эксплуатационные характеристики каталитических систем. Уникальные свойства углеродных носителей — высокая удельная поверхность, термостабильность и химическая инертность — образуют сочетание, обеспечивающее эффективную стабилизацию металлических наночастиц. Химическая инертность гарантирует, что носитель выполняет исключительно стабилизирующую функцию, не участвуя в каталитическом цикле и не внося побочных вкладов в реакцию. Термостабильность, в свою очередь, обеспечивает сохранение структурной целостности носителя и центров закрепления для прочного удержания наночастиц в широком диапазоне температур, что особенно важно при проведении высокотемпературных процессов и регенерации катализаторов. Дополнительные возможности открываются при модификации углеродных подложек — введение дефектов или легирование гетероатомами позволяет целенаправленно регулировать электронные свойства поверхности и стабилизировать активные частицы.

Таким образом, актуальность представляемого исследования определяется сочетанием практической значимости реакций кросс-сочетания, фундаментальной важности изучения динамики металлических наночастиц и стратегической задачи создания устойчивых, экономичных и воспроизводимых катализаторов на основе углеродных материалов.

Степень разработанности научной темы

Разработка высокоэффективных катализаторов требует глубокого понимания процессов, протекающих на поверхности носителей. В настоящее время электронная микроскопия является наиболее информативным методом анализа динамики формирования и трансформации металлических частиц, обеспечивая прямую визуализацию наноразмерных структур. Однако исследование взаимодействий металлических частиц с углеродными носителями и динамических изменений в ходе каталитического процесса остаются чрезвычайно сложными задачами. Эти процессы включают широкий спектр явлений: нуклеацию и рост наночастиц, их миграцию и коалесценцию, взаимодействие с дефектами подложки, а также процессы вымывания и повторного осаждения.

Классические подходы к анализу микрофотографий обладают существенными ограничениями, так как объём данных чрезвычайно велик и требует многопараметрического рассмотрения. Ручная обработка изображений не обеспечивает достаточной статистической надёжности и становится практически невыполнимой при больших массивах данных. В связи с этим особую актуальность приобретает внедрение автоматизированных методов обработки, основанных на алгоритмах машинного обучения и компьютерного зрения. Современные разработки в этой области позволяют количественно определять распределение наночастиц, их размеры, морфологию и степень упорядоченности. Применение нейросетей и методов статистического моделирования открывает новые возможности для объективного и воспроизводимого анализа, минимизируя субъективный фактор исследователя.

Несмотря на достигнутый прогресс, систематическое изучение динамических превращений металлических наночастиц на поверхности углеродных материалов и внедрение цифровых методов анализа остаются недостаточно разработанными. Ключевые вопросы продолжают оставаться открытыми: какова роль дефектов подложки в формировании и, особенно, поддержании каталитической активности. Каковы механизмы агломерации и вымывания наночастиц в условиях реальных каталитических процессов. В какой степени морфология углеродного носителя определяет стабильность катализатора. Для ответа на эти вопросы требуется комплексный подход, сочетающий экспериментальные методы, позволяющие изучать структуру и свойства материалов на нанометровом уровне, передовые вычислительные подходы и квантово-химическое моделирование.

Таким образом, интеграция экспериментальных исследований, машинного обучения и теоретического моделирования представляет собой современную стратегию развития области. Дальнейшее изучение динамики наночастиц на поверхности углеродных носителей позволит не только сформировать фундаментальное понимание процессов гетерогенного катализа, но и создать новые поколения катализаторов с повышенной эффективностью и воспроизводимостью, соответствующих требованиям устойчивого и ресурсосберегающего развития.

Цели и задачи работы:

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. Особое внимание уделено исследованию динамики металлических наночастиц в условиях каталитических реакций и разработке новых цифровых инструментов для их идентификации, количественной оценки 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 — Мияуры 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 участка 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

Было исследовано поведение прекатализаторов палладия в различных растворителях. Впервые была продемонстрирована временная нестабильность растворов гомогенных предкатализаторов, выражающаяся в непрерывном формировании гетерогенной фазы.

Особое внимание уделено феномену вариативности характеристик катализаторов, получаемых в одной и той же лабораторной установке. Установлено, что даже минимальные изменения условий синтеза могут приводить к заметным различиям в морфологии и каталитической активности, что подчеркивает необходимость комплексного учёта как физико-химических параметров носителя, так и технологических факторов.

Установлено, что каталитическая активность определяется не только морфологическими характеристиками углеродного носителя, но и его химическим составом. Впервые показано, что максимальная эффективность достигается при синергетическом сочетании морфологии поверхности и допирования гетероатомами, обеспечивающем оптимальное закрепление и дисперсию металлических наночастиц.

В ходе исследования был разработан и апробирован новый подход к визуализации и количественному анализу дефектов углеродных материалов с использованием палладиевых наночастиц в качестве селективных маркеров. Такой подход впервые позволил не только выявить распределение дефектов (границ

зёрен, изгибов графеновых слоёв, точечных дефектов), но и установить их связь с каталитической активностью.

На основе анализа электронно-микроскопических изображений созданы и внедрены автоматизированные алгоритмы, использующие методы машинного обучения для идентификации наночастиц и оценки их упорядоченности. Это позволило преодолеть ограничения традиционного ручного анализа, подверженного субъективным ошибкам, и впервые реализовать воспроизводимую количественную характеризацию наночастиц в системах «металл/углерод».

Проведено фундаментальное исследование процессов вымывания и агломерации металлических наночастиц в реакциях кросс-сочетания и при взаимодействии с отдельными компонентами реакционной смеси. Полученные результаты продемонстрировали сложный характер динамики наночастиц, включающий конкурирующие процессы диспергирования и агрегации, что позволило расширить понимание природы активных центров в условиях реального катализа.

Таким образом, научная новизна работы заключается в создании новой методологии интегрированного анализа, сочетающей экспериментальные методы синтеза и исследования катализаторов с цифровыми технологиями обработки данных, что позволяет достичь принципиально нового уровня точности и воспроизводимости в изучении динамики наночастиц.

Практическая значимость

Результаты исследования имеют прикладное значение для разработки и оптимизации катализаторов на основе углеродных носителей.

Проведено системное исследование динамики прекурсоров палладия в различных растворителях. Выявленная временная нестабильность растворов определяет необходимость контроля времени приготовления и использования растворов для обеспечения воспроизводимости синтеза.

Разработана стандартизированная методика синтеза нанесённых катализаторов, обеспечивающая воспроизводимое формирование заданной морфологии и однородность структурных характеристик получаемых материалов. Практические рекомендации включают использование единого реакционного сосуда, перемешивание на магнитной мешалке и применение идентичного оборудования при повторных синтезах, что минимизирует влияние побочных факторов и повышает качество получаемых катализаторов.

Разработаны эффективные методики синтеза модифицированных углеродных материалов из доступного сырья. Полученные катализаторы продемонстрировали активность, сопоставимую с коммерческими аналогами, что открывает перспективы их практического применения в промышленности.

Предложена методика автоматического описания поверхности углеродных материалов с использованием палладиевых наночастиц как маркеров дефектов, за счет сильной энергии связывания металла с дефектом по сравнению с бездефектной поверхностью. Данный подход обеспечивает возможность детального картирования дефектов поверхности (границ зёрен, изгибов графеновых слоёв, точечных дефектов) и установления их роли в каталитических процессах.

Разработаны и внедрены алгоритмы автоматической идентификации наночастиц и дефектов на СЭМ-изображениях, позволяющие количественно оценивать степень упорядоченности наночастиц и соотносить этот параметр с каталитической активностью. Предложен метод анализа ориентации и гладкости линий, образованных наночастицами, что формализует понятие «упорядоченности» и позволяет использовать его в качестве критерия для оценки стабильности и эффективности катализаторов.

Автоматизация анализа микроскопических изображений значительно сокращает время обработки данных и повышает статистическую достоверность

результатов, что делает возможным проведение масштабных исследований каталитических материалов с высоким уровнем точности и воспроизводимости.

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 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.

Апробация результатов

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 ученых 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 молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (НБНМ 2022, Новосибирск); шестой международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (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 ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ 2024» (2024, Санкт-Петербург).

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 19-73-20124 и плана научно-исследовательской работы ИОХ РАН.

По результатам проведенных исследований опубликовано 5 статей в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и/или РИНЦ:

Cherepanova, V. A., Gordeev, E. G, Ananikov, V. P. «Magnetic Stirring May Cause Irreproducible Results in Chemical Reactions», *JACS Au*, 2025, 5, 8, 3789. DOI: 10.1021/jacsau.5c00412.

Boiko D. A., Sulimova V. V., Kurbakov 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. DOI: 10.3390/nano12213914.

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. DOI: 10.1039/D0SC05696K.

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. DOI: 10.3390/nano11102599.

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. DOI: 10.1038/s41597-020-0439-1.

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) обеспечивает активность, сопоставимую с коммерческими катализаторами, даже при меньшей удельной поверхности носителя.

4. Разработан и экспериментально апробирован метод диагностики углеродных подложек с использованием палладиевых наночастиц в качестве маркеров дефектов поверхности. Установлена взаимосвязь между распределением наночастиц и типом структурных дефектов, 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, 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.

Личный вклад заключается в планировании и проведении экспериментов по синтезу углеродных материалов и нанесенных 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.

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.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1 Каталитические процессы в реакциях кросс-сочетания

Реакции кросс-сочетания представляют собой фундаментальный инструмент современного органического синтеза, находящий широкое применение для получения соединений с высокой промышленной ценностью [4]. Универсальность данного подхода заключается в возможности эффективного формирования как связей углерод-углерод, так и связей углерод-гетероатом (азот, кислород, сера и др.).

История развития реакций кросс-сочетания связана с открытиями 1970–1980-х годов, когда были впервые предложены каталитические системы на основе палладия для создания углерод-углеродных связей [5, 6]. Нобелевская премия по химии 2010 года была присуждена Ричарду Хеку, Акире Сузуки и Эйдзи Негиши за их вклад в развитие этих методов [7]. Особенно широкое распространение получили реакции Мизороки — Хека и Сузуки — Мияура благодаря простоте их проведения и высокой эффективности в лабораторных и промышленных условиях [8]. Кроме того, реакция Сузуки — Мияуры стала одной из самых важных для синтеза лекарственных препаратов, став второй в 2014 году по частоте применения [9, 10]. Это связано с высокой селективностью, мягкими условиями проведения и толерантностью к различным функциональным группам.

В настоящее время различают несколько ключевых реакций, которые имеют широкое распространение в органическом синтезе.

Реакция Сузуки — Мияура — кросс-сочетание арилборных кислот или их эфиров с арил- и винилгалогенидами при катализе палладием. Эта реакция отличается высокой селективностью, возможностью проведения в воде или смешанных растворителях и устойчивостью к влаге и кислородсодержащим группам. Она широко применяется для создания углерод-углеродных связей [11, 12].

Реакция Мизороки — Хека — взаимодействие алкенов с арил- или винилгалогенидами, катализируемое палладием. Один из самых простых в практике способов

модификации углеводородных цепей посредством замещения атома водорода при двойной связи [13].

Реакция Сонагаширы — соединение арил- или винилгалогенидов с алкинами с использованием палладия и меди в качестве со-катализатора [14].

Реакция Нэгиши — кросс-сочетание цинк-органических соединений с галогенидами с применением палладия или никеля в качестве катализатора [15].

Реакция Стилле — взаимодействие арил-, алкенил-, алкинил- и алкилстаннанов с арил- или алкенил галогенидами [16].

Реакции Сузуки — Мияуры и Мизороки — Хека выделяются среди методов кросс-сочетания своей практической доступностью — они легко воспроизводятся в лабораториях и промышленности и не требуют предварительного внедрения гетероатомов и жёстких условий проведения, что обеспечивает их распространённость.

Каталитические системы на основе переходных металлов, в первую очередь палладия, являются критически важным элементом в реакциях кросс-сочетания. Они активируют исходные реагенты, обеспечивают прохождение реакции через оптимальные промежуточные стадии и управляют селективностью, минимизируя побочные процессы [17, 18]. Поэтому подбор характеристик каталитических систем может увеличивать выходы, чистоту и селективность образования продуктов, а также снижать энергозатраты и экологическую нагрузку процессов.

В реакциях кросс-сочетания (Сузуки — Мияуры, Мизороки — Хека) традиционно преобладали гомогенные катализаторы, однако современные гетерогенные системы ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/C и др.) демонстрируют сравнимую или даже более высокую активность, обеспечивая отличные выходы продуктов при минимальных загрузках катализатора [19, 20, 21]. Кроме того, гетерогенные каталитические системы, в том числе на основе наночастиц металлов, обеспечивают дополнительное преимущество — возможность повторного использования и повышения экономической и экологической эффективности процессов [22]. Конечный успех синтеза зависит от

комплексного подбора каталитической системы, растворителя, температуры и времени реакции.

Реакции кросс-сочетания протекают через несколько ключевых стадий. Хотя детали могут различаться в зависимости от типа реакции, общая схема включает следующие этапы: образование активного каталитического комплекса Pd(0), окислительное присоединение (ОП), трансметаллирование (ТМ), восстановительное элиминирование (ВЭ) (Рисунок 1).

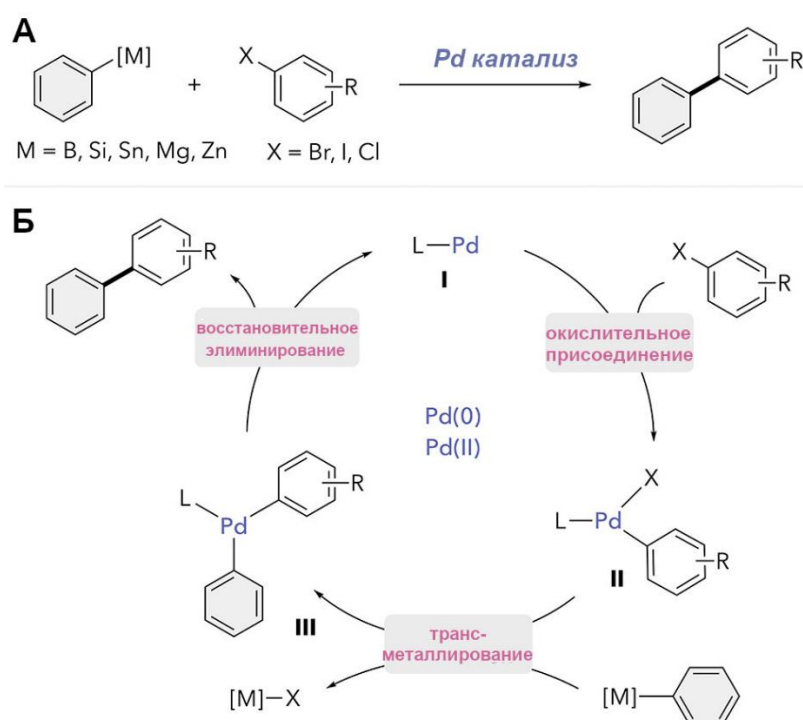


Рисунок 1. (А) Реакция кросс-сочетания, катализируемая палладием. (Б) Общепринятый механизм кросс-сочетания с участием металлоорганических нуклеофилов. Взято без изменений из [23].

В случае нанесенных катализаторов зачастую считается, что палладий на поверхности находится в нулевой степени окисления, однако это не всегда так. Металлы на поверхности могут связываться с подложкой [24] или атомами, которыми она легирована [25]. При нанесении металлических частиц из соли может произойти неполное восстановление. Кроме того, для некоторых металлов окисленная форма более стабильна в атмосфере воздуха, чем металлическая. А также в ходе реакции

обратное осаждение металлических частиц из раствора может приводить к присоединению окисленных частиц к поверхности [26].

Окислительное присоединение (ОП) органических электрофилов к Pd(0) — ключевой этап в каталитических реакциях кросс-сочетания. Процесс включает увеличение степени окисления Pd с 0 до +2 и образование плоскоквадратных комплексов Pd(II). Эффективность ОП критична для успеха каталитических реакций [27]. На механизм ОП влияет множество факторов — добавки, наличие лигандов в системе, форма катализатора. В ходе окислительного присоединения из-за окисления палладия зачастую происходит образование свободных вакансий на поверхности.

В ходе трансметаллирования углеводородный фрагмент переносится с металлоорганического реагента на комплекс палладия. В гетерогенных системах трансметаллирование происходит на поверхности наночастиц, где степень окисления палладия ($\text{Pd}^0/\text{Pd}^{2+}$) и взаимодействие с носителем играют решающую роль в активности катализатора.

Восстановительное элиминирование — завершающая стадия реакций кросс-сочетания, в которой две органические группы соединяются с образованием новой связи, а катализатор возвращается в исходное состояние и ион металла приобретает два электрона. В случае гетерогенных систем образование новой связи происходит только если прикрепленные к поверхности металла фрагменты находятся в соседних положениях. Связь M-Ar/R разрывается, образуя связь Ar-R , а катализатор регенерирует. При малых размерах каталитических частиц на подложке (1–3 нм) восстановительное элиминирование происходит легко из-за слабой связи между металлом и органическим фрагментом. В свою очередь материал подложки тоже влияет на элиминирование. Углеродные материалы обеспечивают электронную проводимость, облегчающую отрыв, тем самым ускоряя восстановительное элиминирование. Оксидные носители, наоборот, могут стабилизировать промежуточные комплексы, замедляя элиминирование. Частицы палладия мигрируют на поверхности для оптимизации координации.

На стадии восстановления катализатора каталитические частицы претерпевают превращения, приводящие к изначальной форме катализатора. Если в случае гомогенных систем речь идёт о восстановлении Pd(II) до Pd(0) и разложении образовавшихся кластеров, то в случае гетерогенных катализаторов наблюдаются более сложные процессы. В ходе предыдущих стадий часть палладия переходит в раствор в виде комплексов, в дальнейшем обратно осаждаясь на носитель.

Хотя традиционно в реакциях кросс-сочетания основное внимание уделяется палладиевым катализаторам, следует отметить, что аналогичные принципы трансформаций в целом характерны и для других металлов (Ni, Cu), используемых в этих процессах. Различия проявляются главным образом в специфике промежуточных соединений и энергетических барьерах превращений, однако общая логика каталитических циклов остается универсальной.

Наночастицы металлов (палладия, платины или меди) на подложках обеспечивают однородное распределение активных центров, предотвращая агрегацию и дезактивацию катализатора, благодаря изоляции индивидуальных частиц на поверхности [28]. Это позволяет значительно повысить выход целевых продуктов и снизить количество используемых металлов, что важно с точки зрения экономии и экологии.

Широкое распространение объясняется тем, что нанесённые на подложки наночастицы обеспечивают стабильность и равномерное распределение активных центров, что существенно повышает производительность реакций и снижает затраты сырья и энергии. Кроме того, разнообразие используемых подложек — включая металлы, оксиды, углеродные материалы — позволяет адаптировать катализаторы под конкретные технологические задачи.

Медь и никель являются более доступными альтернативами катализаторов для некоторых реакций кросс-сочетания. Медные катализаторы используются в реакциях Ульмана, Чана — Лама и различных реакциях с ацетиленами. Как правило,

катализ медью требует жёстких условий реакций, в частности, высокие температуры и имеет узкую специфичность для субстратов и демонстрирует хорошую эффективность для образования связей C-O, C-N.

Никель способен активировать даже инертные связи, такие как C-Cl, C-F, но склонен к дезактивации из-за пассивации поверхности и образования кластеров.

Несмотря на то, что палладий является «золотым стандартом» в катализе реакций кросс-сочетания благодаря своей исключительной активности в мягких условиях и высокой толерантности к функциональным группам, ключевым ограничением его применения остается склонность к дезактивации.

Для каталитических частиц, вне зависимости от химического состава, характерны одни и те же явления дезактивации [13]. Этот процесс является сложным и многофакторным. Подробнее он будет рассмотрен в разделе «Динамические процессы на поверхности нанесённых катализаторов».

Одним из перспективных направлений повышения эффективности катализа в реакциях кросс-сочетания является использование наночастиц металлов, закреплённых на подложке [29]. Наночастицы обладают рядом уникальных свойств, обусловленных их размером, составом и морфологией, что позволяет значительно улучшать каталитическую активность и устойчивость по сравнению с макроскопическими или гомогенными аналогами.

В соответствии с определением ИЮПАК, наночастицы имеют размер от 1 до 100 нанометров хотя бы в одном измерении. Их малый размер обеспечивает значительное увеличение удельной поверхности, что повышает количество доступных активных центров. Кроме того, снижение размера влияет на электронную структуру поверхности, что может изменить каталитические свойства. Состав наночастиц также важен: часто используются чистые металлы, сплавы или металлооксидные системы, позволяющие тонко настраивать реакционную активность и селективность [22, 30].

Каталитическая активность наночастиц тесно связана с их размером и морфологией [31]. Оптимальный размер зачастую балансирует между увеличением поверхности и устойчивостью к агрегации и дезактивации. Морфология, включая форму и наличие определённых кристаллографических граней, влияет на распределение активных центров и взаимодействие с реагентами, что сказывается на скорости и селективности реакции [32, 33].

Для предотвращения слипания и потери активности наночастицы обычно наносят на различные носители — оксиды металлов (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), углеродные материалы (графен, углеродные нанотрубки) или полимерные матрицы. Носители способствуют механической стабильности каталитической системы и обеспечивают дополнительный контроль над взаимодействиями на поверхности, улучшая долговечность катализатора и его утилизацию в промышленных условиях [34, 35].

1.2 Динамические процессы на поверхности нанесённых катализаторов

Представления о работе гетерогенных катализаторов претерпели значительную эволюцию к настоящему времени. Если ранее каталитическую поверхность рассматривали как статичную систему, то сегодня общепризнанным является факт её динамической природы. Многочисленные исследования утверждают, что нанесённые на носитель наночастицы, кластеры и атомы металлов не остаются неизменными в ходе каталитического процесса, а претерпевают сложные превращения, включая миграцию по поверхности, агрегацию, диспергирование, процессы выщелачивания (личинга) в раствор, обратного осаждения и перестройки (Рисунок 2) [36, 37].

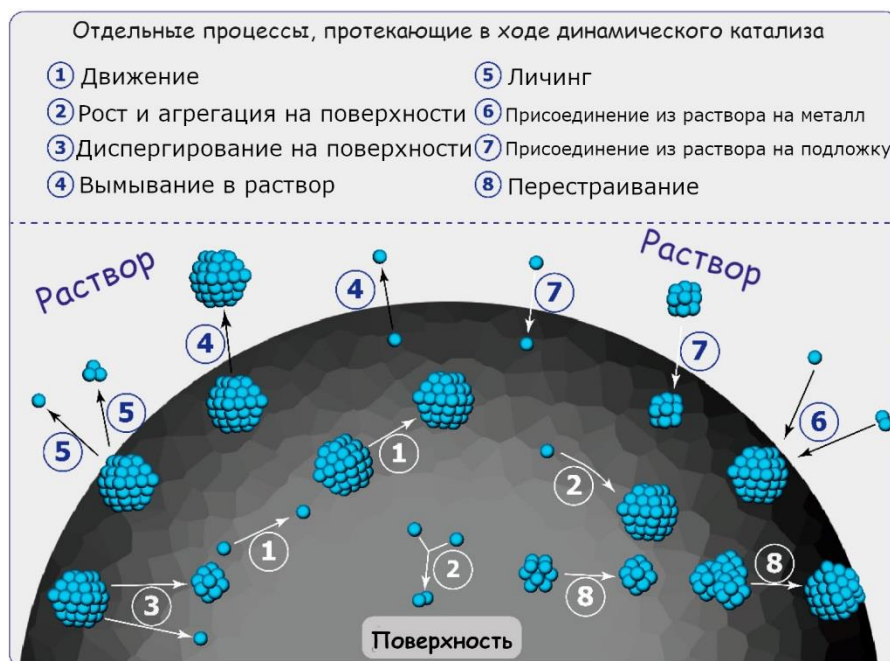


Рисунок 2. Основные типы динамики отдельных каталитических центров и частиц металла; в зависимости от каталитической реакции динамические процессы могут быть представлены всеми указанными типами, некоторыми из них или только одним типом. Взято без изменений из [37].

Особую актуальность изучение динамических процессов приобретает в контексте каталитических реакций кросс-сочетания, где дискуссия об истинно гетерогенном или гомогенном механизме действия палладиевых катализаторов остается открытой [38]. Динамическое поведение активных центров, в частности, наблюдаемый «бумеранг-эффект», когда металл переходит в раствор для проведения каталитического цикла и затем осаждается обратно на носитель, служит ключом к пониманию высокой эффективности этих систем.

Динамическое поведение наночастиц катализатора на поверхности подложки играет ключевую роль в определении каталитической активности и устойчивости катализаторов в различных реакциях. Каталитические частицы могут демонстрировать разнообразные типы движения и поведения, которые напрямую влияют на их динамику в процессе катализа, причем эти динамические превращения могут как повышать активность катализаторов, так и приводить к их дезактивации в зависимости от характера динамики и специфики каталитического процесса [37, 39].

На поверхности подложки могут наблюдаться несколько основных процессов: обычное движение частиц, при котором они перемещаются с одного участка поверхности на другой; личинг — вымывание частиц с подложки под воздействием реагентов; рост агломератов при слиянии мелких частиц; перегруппировка частиц, изменяющая конфигурацию активных центров катализатора; процессы присоединения и отделения частиц от подложки, влияющие на стабильность системы, и распространение частиц по поверхности, что изменяет их концентрацию и взаимодействие между собой [37].

Динамическое движение частиц может самопроизвольно привести к образованию каталитических центров, активных в исследуемой реакции, открывая новые возможности для оптимизации каталитических процессов. Адаптация структуры катализатора под условия реакции может значительно повысить общую активность и селективность системы [40, 41]. Рассмотрим на реальных примерах. Каталитическая система Au/CeO₂ в реакции окисления CO, где исходные наночастицы Au имеют форму многогранника с гранями {111} и {100} в атмосфере 1 мбар CO, но замена атмосферы на 1 мбар O₂ приводит к округлению наночастицы и сглаживанию всех углов и граней. Этот пример подчеркивает важность контроля не только взаимного расположения и размеров активных частиц, но и их формы, поскольку активные центры из групп атомов могут существенно изменять свою активность в процессе таких перестроек [42]. Для палладия в реакции окисления CO наблюдается кристаллизация наночастиц в атмосфере CO и сглаживание граней и углов в атмосфере O₂ [43]. Исследования показывают, что изменение морфологии не связано с ранее предполагаемым процессом окисления металла, поскольку металлическая частица на ее поверхности сохраняется, а динамика возникает из-за изменения свободной энергии поверхности.

Сочетание методов микроскопии и спектроскопии при анализе каталитической реакции гидрирования показало, что динамические изменения структуры катализатора под влиянием условий реакции существенно влияют на его активность и се-

лективность, что требует пересмотра классических моделей SMSI (сильное взаимодействие металл-носитель). В частности, эффект SMSI проявляется в системах с наночастицами Pd на TiO_2 . В случае наночастиц Pd обнаружено, что в восстановительных условиях на поверхности наночастиц образуется аморфный слой TiO_2 , который при повышении температуры кристаллизуется в моно- или бислойные структуры (с гексагональной решёткой) в зависимости от состава газовой среды, причем этот процесс сопровождается существенным изменением формы наночастиц Pd и перестройкой их граней [44].

Исследования Дибольда и его коллег продемонстрировали поведение отдельных атомов палладия на поверхности Fe_3O_4 (001) в атмосфере газообразного CO. Молекула CO, координационно связанная с одиночным атомом палладия, значительно снижает энергетический барьер его перемещения по поверхности Fe_3O_4 (001), что приводит к миграции атомов и их столкновению друг с другом, с образованием более крупных частиц (кластеров) [45].

Сравнительный ПЭМ-анализ высокоактивного катализатора Pd/C до и после 20-часовой реакции Мизороки — Хека между бромбензолом и стиролом (140 °C) выявил нарушение первоначально равномерного распределения наночастиц палладия [39].

В ходе исследования выявлено значительное увеличение среднего размера наночастиц палладия с 2,4 до 23 нм в результате агломерации кристаллитов. Критически важным является наблюдение, что повторное осаждение палладия происходило исключительно на внешней поверхности углеродных частиц, что существенно снижает доступность активных центров и, как следствие, эффективность катализа. Полученные данные служат наглядной иллюстрацией "бумеранг-эффекта" — ключевого явления в динамике каталитических систем [46, 47, 48]. В других системах в ходе реакций Мизороки — Хека наблюдался личинг палладия. В недавнем исследовании при сравнении трёх нанесённых палладиевых катализаторов самым устойчивым оказался Pd/ Al_2O_3 . Для него вымывание наблюдалось только для реакции

стирола с йодбензолом при 90°C. [49] Также в реакциях кросс-сочетания наблюдалось движение частиц на расстояния до 10 нм. [37]

Наблюдается четкая закономерность: катализаторы с высокой динамикой частиц демонстрируют большую активность, тогда как системы с отсутствием изменений на поверхности проявляют значительно меньшую эффективность. Высокая подвижность частиц способствует лучшему взаимодействию с реагентами, повышая скорость реакции и селективность. Однако некоторые динамические процессы могут оказывать негативное влияние — агрегация уменьшает общую площадь активной поверхности, личинг приводит к потере катализатора, перегруппировка частиц нарушает их оптимальное расположение, а отложение углерода (коксование) и других реагентов блокирует активные центры [28, 50, 51].

В результате движения частиц может происходить два противоположных процесса — агрегация и диспергирование частиц, характер которых полностью определяется термодинамическими условиями реакции. Как правило, в восстановительных средах и при повышенных температурах преобладают процессы спекания, когда мелкие частицы объединяются в более крупные агрегаты [52]. Однако встречаются исключения, для одиночных частиц было показано, что при высоких температурах порядка 900 °C в инертной атмосфере становится термодинамически выгодным процесс отщепления атомов от наночастиц таких благородных металлов, как Pd, Pt и Au и стабилизация их на азот-допированном углероде [53].

Динамические превращения влияют на изменение каталитической активности по-разному. Процессы диспергирования увеличивают число доступных активных центров. Напротив, спекание частиц снижает активную поверхность и приводит к дезактивации [54]. Агрегация частиц является одним из самых распространенных механизмов дезактивации частиц. Особенно сильно она влияет на наноразмерные катализаторы, так как в результате происходит укрупнение частиц, уменьшение их поверхностной активности и, как следствие, блокирование каталитических центров. Этот процесс происходит за счет поверхностной диффузии атомов металла,

коалесценции при повышенных температурах и окислительно-восстановительного созревания по Оствальду [55, 56].

Обратимые фазовые превращения (например, переход в оксид) часто повышают устойчивость катализатора к дезактивации. Однако неконтролируемые процессы, такие как инкапсуляция частиц оксидами носителя или необратимое спекание [57, 58, 59, 60, 61], приводят к быстрой потере активности.

Некоторые превращения связаны с взаимодействием наночастиц с подложкой. В ходе каталитического процесса такие взаимодействия приводят к образованию новых интерметаллических фаз. Эти превращения происходят через взаимную диффузию компонентов, когда атомы металла из наночастицы проникают в подложку, а элементы подложки мигрируют в наночастицу. В результате формируются принципиально новые структуры на границе раздела — от тонких поверхностных слоев до объемных интерметаллических соединений.

Образовавшиеся интерметаллические фазы часто демонстрируют необычные каталитические свойства. Например, карбид палладия, образующийся из нанесённого катализатора Pd/C в ходе гидрирования углеводородов, изменяет кристаллическую структуру катализатора, но не уменьшает его эффективность [62].

Эти превращения особенно интенсивно протекают в восстановительных условиях и при повышенных температурах, когда увеличивается подвижность атомов. Примечательно, что процесс часто носит обратимый характер — при изменении условий (например, переходе к окислительной среде) может происходить распад интерметаллических соединений с восстановлением исходной структуры.

Современное понимание гетерогенного катализа кардинально изменилось с осознанием того, что каталитическая система представляет собой динамически эволюционирующую структуру, где процессы агрегации, диспергирования, рекристаллизации и экспонирования граней находятся в сложном взаимодействии. Эти взаимо-

связанные явления формируют адаптивную поверхность, способную перестраиваться в ответ на изменение условий реакции — температуры, состава реакционной среды и приложенного потенциала.

Прорыв в изучении этих динамических процессов стал возможен благодаря развитию современных методов *in situ* микроскопии, в частности электронной микроскопии с атомарным разрешением. Этот мощный аналитический инструмент позволяет непосредственно наблюдать превращения каталитических материалов в реальном времени: от миграции отдельных атомов до реструктуризации наночастиц.

Перспективы дальнейшего развития этого направления связаны с интеграцией передовых методов микроскопии с квантово-химическим моделированием и методами машинного обучения. Такой мультидисциплинарный подход открывает уникальные возможности для создания нового поколения катализаторов с программируемыми свойствами, способных адаптироваться к изменяющимся условиям промышленных процессов.

1.3 Методы изучения динамических превращений катализаторов

Для изучения динамических процессов на поверхности катализаторов широко используются методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которые позволяют визуализировать наночастицы и их распределение на поверхности [63, 64, 65, 66].

Они позволяют исследовать распределение, морфологию и структурные особенности наночастиц на поверхности подложки. Особенно эффективен метод при работе с металлическими наночастицами на углеродных подложках, где значительная разница в атомных номерах обеспечивает высокий контраст изображения [67]. Этот метод позволяет детально исследовать три уровня структурной организации, начиная от наномасштаба и заканчивая микромасштабом (см. Рисунок 3).

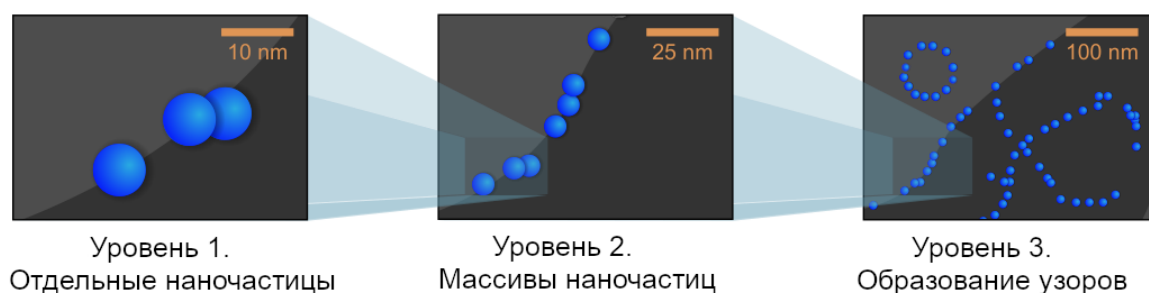


Рисунок 3. Три уровня изучения металлических наночастиц, нанесённых на углеродные подложки. Адаптировано из [171].

Принцип работы СЭМ основан на сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком, при взаимодействии с которым генерируются различные сигналы. Регистрация вторичных электронов, полученных из поверхностного слоя образца, обеспечивает чувствительность к топографии поверхности [68], тогда как детектирование обратнорассеянных электронов дает информацию о составе материала [69].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) представляет собой более мощный инструмент для исследования наноразмерных катализаторов по сравнению с СЭМ. Метод основан на прохождении электронного пучка через ультратонкий образец (толщиной менее 100 нм) и позволяет достигать субнангстромного разрешения на современных приборах с коррекцией аберраций [70, 71]. Выбор между этими двумя принципиально различными методами определяется конкретными исследовательскими задачами и характеристиками образца. Если образец достаточно тонкий для исследования, предпочтение отдается ПЭМ, так как он обладает рядом существенных преимуществ для исследования катализаторов, например, возможностью изучать образцы в объёме и с более высоким пространственным разрешением. Особый интерес представляет сочетание ПЭМ с другими аналитическими методами, такими как энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и электронная дифракция, позволяющие одновременно получать информацию о химическом составе и кристаллической структуре изучаемых объектов [72].

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) представляет собой мощный аналитический метод, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии высокоэнергетического электронного пучка с образцом в электронном микроскопе. Принцип работы метода основан на уникальности энергетических уровней для каждого химического элемента, что позволяет проводить как идентификацию присутствующих элементов, так и их количественный анализ. Особенно эффективен ЭДС-анализ для тяжелых элементов с высоким атомным номером (Z), где выход рентгеновского излучения значительно выше. При использовании широкого электронного пучка метод позволяет определять суммарный элементный состав на больших площадях образца, тогда как фокусировка пучка в точку дает возможность анализировать состав отдельных наночастиц. Важным преимуществом современной ЭДС является совместимость с приборами, оснащенными коррекцией аберраций, где более тонкий электронный пучок значительно расширяет возможности локального элементного анализа. Однако при проведении исследований необходимо учитывать возможное радиационное повреждение образца, поскольку структурные изменения материала могут происходить за времена, сопоставимые с периодом накопления сигнала, необходимым для достижения удовлетворительного отношения сигнал/шум [73].

Важнейшим направлением развития ПЭМ стало внедрение *in situ* методик, дающих возможность наблюдать динамические процессы в катализаторах в реальном времени — от миграции отдельных атомов до масштабных фазовых превращений, происходящих в условиях, приближенных к реальным рабочим [74, 75]. Эти исследования особенно важны для понимания механизмов дезактивации каталитических систем и разработки более стабильных материалов. Хотя методы *in situ* предоставляют уникальную информацию о динамике наночастиц непосредственно в реакционных системах, они требуют сложного и дорогостоящего оборудования, такого как специальные жидкостные ячейки или микроскопы с изменяемым уровнем вакуума [76]. Кроме того, компоненты среды могут осложнять наблюдение за наночастицами, уменьшая область наблюдения и чёткость изображений [75, 77, 78, 79,

80]. Альтернативным является метод захвата наночастиц непосредственно из реакционной смеси [81]. Он объединяет достоинства *in situ* подхода с технологической простотой классической ПЭМ-микроскопии.

Принцип метода основан на применении стандартных металлических сеток с углеродной подложкой для ПЭМ, которые помещают в реакционную среду для селективного захвата наночастиц непосредственно из раствора.

Углеродное покрытие сетки эффективно удерживает частицы благодаря наличию активных центров, включая карбонильные группы и дефекты структуры. После извлечения сетки и мягкой промывки образец может быть сразу исследован с помощью ПЭМ, что позволяет изучать наночастицы в максимально нативных условиях.

Другой альтернативой методов *in situ* может служить изучение одних и тех же участков образца до и после процесса. Такой метод позволяет отслеживать изменения в конкретных наночастицах или областях, что невозможно при усреднённых измерениях [82], при этом избегая сложностей *in situ* методов. Поскольку исследуются одни и те же участки, исключаются ошибки, связанные с неоднородностью образца. Это особенно важно для исследований, где даже небольшие изменения структуры могут значительно влиять на каталитическую активность [83]. Образец может быть подвергнут процессу (например, химической реакции или термической обработке) вне микроскопа, а затем повторно изучен [84].

Объединить преимущества сканирующей и просвечивающей микроскопии может сканирующая просвечивающая микроскопия (СПЭМ). В сканирующей просвечивающей электронной микроскопии тонкий зонд формируется путем оптической фокусировки падающих электронов и затем перемещается по образцу. Прошедшие электроны регистрируются детекторами, а результирующий сигнал отображается на мониторе [85].

Разнообразие подвидов метода СПЭМ обеспечивается за счёт набора детекторов, расположенных под образцом, которые улавливают электроны, рассеянные под разными углами. Наиболее распространенным и востребованным режимом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии является HAADF-STEM (от англ. High-Angle Annular Dark-Field), при котором детектор собирает электроны, рассеянные на очень высокие углы. Этот режим обеспечивает так называемый Z-контраст, где яркость каждого атома пропорциональна квадрату его атомного номера, что позволяет легко отличать тяжелые атомы от легких и получать четкие изображения с атомным разрешением, идеальные для изучения наночастиц и подложек. Для визуализации легких элементов, таких как литий или кислород, которые практически невидимы в HAADF-режиме, используется ABF-STEM (Annular Bright-Field). Детектор представляет собой кольцо малого радиуса, расположенное непосредственно за образцом. Он регистрирует электроны, рассеянные на малые углы, включая основной (нерассеянный) пучок. В получаемом изображении атомные колонны проявляются в виде темных пятен на светлом фоне, что позволяет одновременно наблюдать колонны из тяжелых и легких атомов.

Особую ценность темнопольная СПЭМ-микроскопия демонстрирует при исследовании образцов на ПЭМ-сетках, где традиционные методы визуализации сталкиваются с трудностями из-за низкой контрастности. Данная методика позволяет четко различать отдельные наночастицы, захваченные на углеродных сетках, даже при их субнанометровых размерах, с сохранением возможности одновременного проведения элементного анализа с помощью ЭДС-детектора. Важным преимуществом темнопольной СПЭМ является также устойчивость к некоторым типам аберраций, что позволяет получать качественные изображения даже на относительно толстых образцах. Это особенно ценно при изучении гетерогенных каталитических систем, где необходимо анализировать наночастицы, расположенные на пористых носителях или внутри матриц. Таким образом, метод темнопольной СПЭМ представляет собой совершенный инструмент для нанохарактеризации, сочетающий ис-

ключительную чувствительность к тяжелым элементам с возможностями химического анализа и исследования динамических процессов, открывая новые горизонты для понимания структуры и свойств наноразмерных объектов в контексте современных исследований катализа и наноматериалов.

Современные методы электронной микроскопии сталкиваются с проблемой обработки огромных массивов данных высокого разрешения, поскольку традиционный ручной анализ становится чрезвычайно трудоемким и малоэффективным. В этой связи методы машинного обучения предлагают революционный подход к автоматизированной обработке микроскопических изображений, позволяя не только значительно ускорить анализ, но и повысить точность определения ключевых параметров наночастиц — их положения, размеров и степени упорядоченности [86]. Развитие нейронных сетей и алгоритмов компьютерного зрения обеспечивает автоматическое распознавание и классификацию структурных особенностей, что исключает субъективность человеческого фактора и обеспечивает воспроизводимость результатов.

Особую ценность машинное обучение демонстрирует при решении сложных аналитических задач, таких как оценка дефектности подложек, где нейросети способны точно идентифицировать и количественно оценивать особенности поверхности. Практическая реализация этих подходов уже доказала свою эффективность в различных направлениях — от создания комплексных баз данных СЭМ-изображений с последующим анализом с помощью свёрточных нейронных сетей [87] до автоматического распознавания и отслеживания частиц в просвечивающей электронной микроскопии [88]. Нейросети использовались в оптической спектроскопии для автономного поиска 2D-материалов [89] и для ускорения распознавания наночастиц в сканирующей зондовой микроскопии [90]. Эти передовые методы открывают новые возможности для фундаментального изучения распределения активных центров на поверхности углеродных материалов и мониторинга динамических процессов на подложке.

Актуальность таких исследований особенно возрастает в контексте преодоления разрыва между характеристиками исходных поверхностей и активных центров, формирующихся в ходе каталитических реакций. Таким образом, отслеживание динамических превращений на поверхности катализаторов становится важной задачей для исследователей [35]. В связи с чем перспективным направлением становится комбинация химически устойчивых углеродных подложек, сохраняющих стабильность в рабочих условиях, с передовыми методами машинного обучения для анализа их поверхности. Такой интеграционный подход создает основу для целенаправленного проектирования каталитических систем с заданными свойствами, позволяя устанавливать надежные корреляции между структурными характеристиками углеродных материалов и их каталитической активностью.

1.4 Углеродные подложки для катализаторов

Углеродные материалы занимают исключительное положение в современном материаловедении и катализе, выступая в качестве фундаментальной основы для создания высокоэффективных и стабильных каталитических систем [91]. Их уникальные свойства, такие как высокая удельная поверхность, регулируемая пористая структура, выдающаяся химическая и термическая стабильность [92], а также превосходная электропроводность, предопределили их широкое использование в качестве подложек (носителей) для катализаторов. Углеродные материалы, в частности, углеродные нанотрубки, графит, наноглобулярный углерод и активированный уголь, соответствуют этим критериям [93]. Они не только демонстрируют высокую устойчивость к агрессивным средам и температурам, но и являются коммерчески доступными, что делает их значимыми как для лабораторного, так и для промышленного применения [94]. Кроме того, углеродные подложки позволяют легко выделять металлические частицы после завершения каталитического процесса путём сжигания подложки, что упрощает повторное использование благородных металлов [95].

Углеродные материалы являются вторыми по распространённости материалами в качестве подложек. Это широкий класс, включающий в себя как активированные

угли с высокой удельной поверхностью и пористой структурой, так и углеродные нанотрубки и графеновые материалы, обладающие выраженной электронной проводимостью.

В предыдущем разделе мы рассматривали динамические процессы на поверхности подложек, однако упускали из рассмотрения роль самой подложки. Однако современные исследования показывают, что процессы на границе раздела металл-углерод критически важны для формирования активных центров, но остаются слабо изученными. Углеродная матрица не является пассивным носителем — её поверхностные функциональные группы и дефекты структуры активно участвуют в стабилизации наночастиц и каталитических превращениях, что требует пересмотра классических представлений о природе гетерогенного катализа [96, 97].

Одним из ключевых аспектов является взаимодействие наночастиц с поверхностью носителя. Углеродные материалы, такие как графит, наноглобулярный углерод или углеродные нанотрубки, обладают неоднородной поверхностью с различными типами дефектов: границами зёрен, изгибами графеновых слоёв и точечными дефектами. Эти дефекты служат активными центрами, к которым наночастицы прикрепляются с разной энергией связывания [98, 99]. В результате на поверхности формируются упорядоченные или хаотичные структуры, которые влияют на каталитическую активность и устойчивость системы [100].

Одним из ключевых факторов, влияющих на каталитические свойства катализаторов, нанесённых на углеродные материалы, является наличие дефектов в структуре подложки. Дефекты представляют из себя нарушения регулярной структуры углеродной поверхности [101]. Среди них выделяют: границы листов, границы доменов, точечные дефекты, свободные вакансии, дефекты Стоуна-Уэйлса и другие [101]. Границы листов образуются на краях множества графитовых слоёв и хорошо визуализируются с помощью сканирующей электронной микроскопии, границы доменов, также представляющие собой края меньшего количества графитовых ли-

стов, требуют дополнительного маркирования для их чёткого обнаружения. Дефекты Стоуна-Уэйлса представляют собой кристаллографические нарушения в связях графитового слоя, которые влияют на его электронные и механические свойства [102].

Дефекты могут играть ключевую роль и определять свойства и характеристики углеродных материалов, определяя их свойства и характеристики в различных сферах применения. Однако для разных применений могут быть более востребованы материалы с различной степенью дефектности (Рисунок 4).

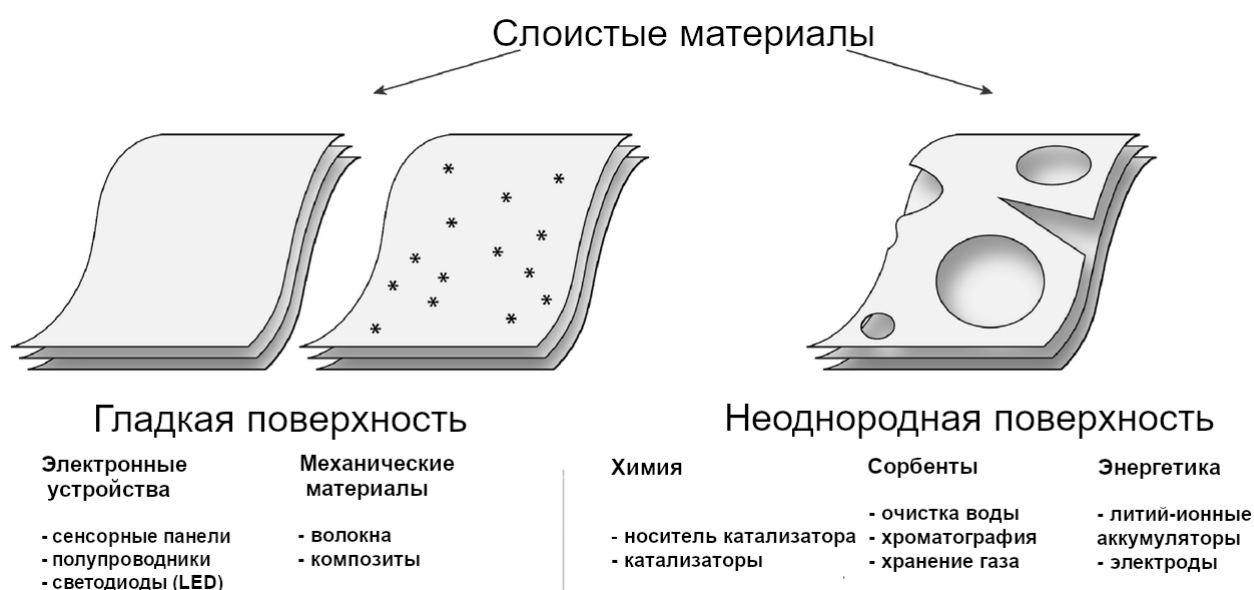


Рисунок 4. Несколько репрезентативных областей применения различных гладких материалов и материалов с дефектами. Звёздочки обозначают равномерно распределённые точечные дефекты. Взято без изменений из [205].

Углеродные материалы с бездефектной или почти бездефектной поверхностью имеют критическое значение для ряда промышленных приложений. Например, в электронике такие материалы обеспечивают высокую подвижность зарядов, что важно для создания высокопроизводительных устройств [103]. В светодиодах и оптоэлектронике отсутствие дефектов позволяет минимизировать потери энергии и повысить эффективность излучения [104]. Кроме того, бездефектные углеродные материалы используются в композитах для достижения высокой механической

прочности и устойчивости к деформациям [105]. Эти свойства делают их незаменимыми в аэрокосмической промышленности и производстве конструкционных материалов [106].

В свою очередь, материалы с высокой концентрацией дефектов также находят широкое применение в различных научно-прикладных областях (см. Таблица 1). Инженерия дефектов позволяет разрабатывать датчики с исключительно высокой селективностью [107], создавать эффективные электродные материалы для электрохимических реакций [108, 109], производить древесный уголь с улучшенными свойствами для очистки воды [110, 111], а также синтезировать промышленно важные катализаторы с контролируемыми поверхностными дефектами [112, 113].

Таблица 1. Литературные источники, описывающие роль дефектов в различных областях применения.

Область применения	Роль дефектов	Определяющая характеристика дефектов	Источник
Электронные устройства	Настройка ширины запрещенной зоны, электронных и транспортных свойств	Плотность и распределение дефектов	114
	Регулирование электронных и механических свойств	Характеристики границ зерен	115, 116, 117
	Регулирование способности переноса вблизи уровня Ферми	Наличие локализованных состояний, вносимых границами зерен	118

	Регулирование механической прочности	Расположение, количество и размер границ зерен и дефектов пор (пустот)	119, 120, 121
Карбокатализаторы	Карбокатализ реакции гидрирования	Тип дефектов (дефекты Стоуна-Уэльса)	122
	Карбокатализ реакции окислительного сочетания	Тип дефектов (структурные дефекты)	123
	Карбокатализ реакций восстановительного переноса атома водорода	Тип дефектов (локализованные π -краевые состояния)	124
Нанесённые катализаторы	Снижение личинга	Прочность связывания	125
	Предотвращение агломерации	Размер дефекта, прочность связывания	
	Обеспечение переноса заряда между металлом и носителем	Прочность связывания	
	Регулирование стабильности углеродных носителей	Количество, распределение и тип дефектов	126

В области катализа дефекты играют ключевую роль, влияя на такие процессы, как восстановительное элиминирование, предотвращение агломерации металлических наночастиц и обеспечение эффективного переноса заряда между металлом и углеродной подложкой [97]. Они также определяют устойчивость подложек в динамических процессах, включая личинг катализатора, повторное осаждение и «эффект бумеранга», которые хорошо изучены и не приводят к изменению структуры углеродной подложки [46, 127, 128, 129].

В случае приготовления нанесённых катализаторов наибольший интерес представляют поверхностные дефекты, такие как границы и изгибы листов. Эти дефекты влияют на расположение металлических частиц, что, в свою очередь, определяет каталитическую активность получаемых материалов. Например, краевые атомы и вакансии часто служат активными центрами для закрепления наночастиц, предотвращая их агломерацию и обеспечивая стабильность катализатора [130].

Одним из важнейших методов целенаправленного создания контролируемых дефектов в углеродных материалах является легирование гетероатомами [131, 132, 133, 134, 135, 136, 137]. Эта стратегия позволяет эффективно регулировать свойства материалов благодаря специфическим особенностям слоистых структур, таким как способность к интеркаляции молекул гостей.

Легирование углеродных материалов (графена, нанотрубок, пористого углерода) гетероатомами представляет собой мощный инструмент направленной модификации их функциональных свойств. Введение азота, фосфора или серы в углеродную матрицу индуцирует перераспределение электронной плотности, существенно изменяя кислотно-основные и окислительно-восстановительные характеристики поверхности. Азотное легирование повышает основность носителя, усиливая адсорбцию металлических прекурсоров и способствуя стабилизации наночастиц при синтезе катализаторов, одновременно уменьшая их размер и увеличивая дисперсность [34]. Фосфор-содержащие углеродные материалы демонстрируют комплекс

ценных свойств, включая высокую адсорбционную способность [138, 139], каталитическую активность [140], химическую [141] и термическую стабильность [142], что делает их перспективными для применения в электрохимии [143], фотохимии [143], создании суперконденсаторов [144], фотоэлектрических устройств [145], литий-ионных аккумуляторов [146] и топливных элементов [147, 148]. Другая картина наблюдается для серного легирования, где способность серы образовывать прочные связи с металлами, традиционно рассматривается как каталитический яд в реакциях с палладием [149, 150]. Однако сера может быть использована для эффективной стабилизации наночастиц палладия на углеродном носителе [151, 152]. Подобно сере, азот способствует укреплению связи между носителем и частицами палладия. В то же время, включения азота влияют на нуклеацию, что приводит к уменьшению размера частиц катализатора и увеличению их дисперсности [34].

Внедрение гетероатомов создает дополнительные координационные центры, модифицирующие электронное состояние металлических наночастиц, что непосредственно влияет на их каталитическую активность и селективность [153, 154]. Таким образом, контролируемое легирование позволяет одновременно регулировать электронные и структурные характеристики углеродных материалов, открывая новые возможности для создания функциональных каталитических систем с улучшенными характеристиками стабильности и активности.

Другим подходом к целенаправленной модификации углеродных материалов является создание дефектов в структуре носителя, таких как кислородные вакансии в оксидах или краевые атомы в углеродных материалах. Такие структурные особенности могут значительно влиять на каталитические свойства системы, изменяя электронные параметры материалов и создавая дополнительные центры закрепления металлических наночастиц, что снижает их агрегацию в ходе каталитического процесса.

Особое значение имеют ковалентные модификации поверхности, например, введение тио- или аминогрупп, позволяющих не только стабилизировать наноча-

стицы, но и формировать специфические каталитические группы. Этот подход открывает возможности для целенаправленного изменения химических и физических свойств носителя, включая гидрофильно-гидрофобный баланс, кислотно-основные и ароматические характеристики.

На структурах носителя могут протекать и спонтанные динамические процессы. Они бывают как универсальные, характерные для большинства типов подложек, так и специфические, уникальные для определенных материалов. Среди универсальных процессов — окислительно-восстановительные превращения поверхности (изменение степени окисления, окисление кислородных групп и др.), а также адсорбционное модифицирование активными компонентами реакции (промежуточными продуктами и реагентами) и термическая реконструкция поверхностных слоёв. В углеродных материалах динамические процессы проявляются в реконфигурации дефектов и функциональных групп на поверхности. В случае проведения реакций в растворе возможно протекание селективного личинга активных центров подложки в раствор [155].

Контролируемо создание дефектов в структуре каталитических носителей является мощным инструментом для изменения их функциональных свойств. В углеродных носителях дефекты могут быть сформированы с помощью методов плазменной обработки, приводящей к образованию вакансий, или химического окисления с последующим восстановлением. Такие дефекты изменяют распределение электронной плотности и создают центры сорбции, важные для закрепления активных металлов и предотвращения их агрегации. В результате структурные несовершенства выступают в роли активных участков, обеспечивающих стабильность наночастиц и улучшая каталитическую активность.

1.5 Методы получения гетерогенных катализаторов

Метод нанесения металла на углеродную поверхность критически важен для процесса синтеза гетерогенных катализаторов. Именно на этом этапе определяются

основные характеристики нанесённых частиц: дисперсность, распределение по размерам, морфология и, как следствие, каталитическая активность и стабильность полученного катализатора. Фундаментальный принцип заключается в том, что характер распределения наночастиц находится в прямой зависимости не только от изначальных свойств поверхности носителя [97]: удельной поверхности, пористости, наличие функциональных групп и дефектов, но и от особенностей метода нанесения. Именно его характеристики регулируют кинетику и термодинамику процессов нуклеации и роста частиц. Существующее многообразие синтетических подходов принято классифицировать на три обширные категории: химические, физические и гибридные физико-химические методы, каждый из которых обладает уникальным набором преимуществ и ограничений.

К числу классических методов нанесения металлов на пористые носители относятся пропитка и осаждение. Наиболее распространенная разновидность — метод влажной пропитки, — заключается в смачивании носителя раствором, содержащим металл-предшественник (как правило, соль металла, такую как нитрат или хлорид) [156]. После чего следует стадия удаления растворителя (сушка) и, как правило, последующая термическая обработка (прокаливание) для разложения соли и при необходимости восстановление [157]. Ключевым недостатком пропитки является трудность контроля размера образующихся частиц, что часто приводит к широкому размерному распределению и образованию крупных агрегатов.

В отличие от предыдущего, метод нанесения-осаждения предполагает создание условий в объеме раствора, при которых происходит контролируемое осаждение гидроксида или основного карбоната металла непосредственно на поверхность носителя. Это достигается за счет постепенного изменения температуры, pH или испарения жидкости. Данный метод позволяет получать более мелкие и равномерно распределённые частицы, так как поверхность носителя служит местом преимущественной гетерогенной нуклеации, подавляя образование объемной фазы осадка [158, 159]. Общим и обязательным этапом для этих методов, когда используется предшественник в высшей степени окисления, является стадия восстановления до

металла в нулевой степени окисления. Этот процесс обычно проводят в потоке восстанавливающего газа (H_2 , CO) при повышенных давлениях (до 10 бар) и температурах в диапазоне 200–500°C [160]. Однако данная стадия сама по себе может индуцировать спекание и агрегацию наночастиц, особенно если скорость нагрева и концентрация восстановителя не оптимизированы.

Альтернативным и высокоперспективным подходом является использование металлоорганических комплексов, в которых металл уже находится в нулевой степени окисления. Это позволяет полностью исключить стадию восстановления, минимизируя риски неконтролируемого роста частиц. Таким примером может служить комплекс палладия $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (dba = дибензилиденацетон). Его ключевые преимущества — удобство приготовления, стабильность на воздухе при комнатной температуре и хорошая растворимость в хлороформе и дихлорметане. Использование этого комплекса позволяет проводить синтез катализатора в рекордно короткие сроки — около 5 минут [161]. Процесс заключается в смешении раствора комплекса с углеродным носителем с последующим нагревом до 70–80°C, что приводит к термическому разложению комплекса, визуально фиксируемому по изменению окраски раствора с темно-бордовой до светло-желтой. Важнейшим результатом является формирование высокодисперсных палладиевых наночастиц размером 2–6 нм с узким распределением даже на таких низкопористых материалах, как графит с удельной поверхностью всего 4 м²/г, где традиционные методы демонстрируют низкую эффективность.

Среди физических методов значительное место занимают подходы, основанные на воздействии различных видов энергии. Ультразвуковая обработка использует явление акустической кавитации: образование, рост и имплозия пузырьков в жидкости генерируют локальные области с экстремально высокими температурами и давлениями, что способствует разложению предшественников и образованию наночастиц с высокой скоростью и часто с улучшенными каталитическими свойствами [162]. Микроволновой синтез основан на селективном поглощении СВЧ-

излучения полярными молекулами или проводящими материалами, что обеспечивает быстрый и объемный нагрев, ведущий к ускоренной нуклеации и подавлению роста частиц, а, следовательно, к получению более мелких и однородных наноструктур [163]. Методы, использующие ультрафиолетовое или лазерное облучение (фотокаталитическое восстановление, лазерная абляция), позволяют осуществлять синтез в "чистых" условиях без введения дополнительных химических восстановителей, но требуют специального оборудования и оптимизации параметров излучения.

Особый класс составляют гибридные физико-химические методы. Микроэмульсионный метод, например, использует систему из воды, масла и поверхностно-активного вещества для создания наноразмерных обратных мицелл, которые служат своеобразными "нанореакторами" для синтеза частиц [164, 165, 166]. Ограниченный объем этих мицелл жестко лимитирует размер конечных частиц, что позволяет добиваться очень узкого распределения по размерам. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) представляет собой высокотехнологичный промышленный процесс, основанный на транспорте летучих металл-содержащих предшественников (карбониллов, металлоценов) в газовой фазе к нагретой подложке. На её поверхности происходит термическое разложение этих соединений, приводящее к формированию металлических наночастиц или сплошных плёнок [167, 168, 169]. Преимуществами CVD являются высокая чистота получаемых продуктов, отличная воспроизводимость и возможность осаждения на сложнопористые структуры. Однако метод ограничен требованием к летучести предшественников и необходимостью использования вакуумного или высокотемпературного оборудования. Электрохимическое осаждение, хотя и менее распространено для массового производства катализаторов, представляет значительный интерес для фундаментальных исследований и создания модельных систем. Метод позволяет с высочайшей точностью контролировать размер и плотность частиц за счет варьирования электродного потенциала, плотности тока и состава электролита [170]. Для предотвращения

агрегации частиц на поверхности катода часто используют стабилизаторы, например, соли тетраалкиламмония.

Крайне важным аспектом, часто остающимся за рамками рассмотрения, является влияние примесей на конечные свойства катализатора. Остатки лигандов от металлоорганических предшественников, продукты неполного восстановления оксидов или солей, углеродистые отложения, а также ионные загрязнители могут блокировать активные центры, модифицировать электронные свойства металлических частиц или поверхности носителя, тем самым существенно влияя на активность и селективность. Проблема воспроизводимости синтеза остается острой даже для коммерческих катализаторов, что проявляется в заметных колебаниях каталитической активности от партии к партии, что указывает на исключительную чувствительность процесса даже к незначительным изменениям параметров.

Проведенный анализ современного состояния области выявил фундаментальные проблемы, решение которых требует междисциплинарного подхода. Ключевой задачей является преодоление методологического разрыва между макроскопическими каталитическими характеристиками и наноразмерными процессами в системах "металл-углерод". Отсутствие инструментов для количественного анализа динамики металлических наночастиц в процессе каталитических реакций ограничивает возможность установления корреляций между их поведением и функциональными свойствами катализаторов. Одновременно существует потребность в новых подходах к характеристике углеродных носителей, позволяющих связать распределение дефектов поверхности с каталитической активностью. Решение этих проблем позволит перейти от эмпирического поиска к целенаправленному дизайну каталитических систем с заданными свойствами.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Физико-химические методы

2.1.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с ЭДС-анализом

Морфологию образцов исследовали на полевом эмиссионном сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU8000 в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10–30 кВ и рабочем расстоянии 6–12 мм. Образцы фиксировали на алюминиевых столиках с использованием токопроводящей графитовой ленты без дополнительного металлического напыления, чтобы сохранить нативную структуру поверхности. Полученные изображения (1280×960 пикселей, TIFF) анализировали для выявления особенностей распределения наночастиц.

Для подтверждения химического состава наночастиц и отсутствия примесей проводили энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ на системе Oxford Instruments X-max. Метод позволил однозначно идентифицировать палладий в составе образцов и исключить наличие посторонних элементов, что свидетельствовало о чистоте синтезированных катализаторов.

2.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Hitachi HT7700. Подготовка проб заключалась в нанесении образцов на медные сетки диаметром 3 мм с углеродной плёнкой с последующей фиксацией в держателе. Изображения получали в режиме светлого поля при ускоряющем напряжении 100 кВ.

2.1.3 Темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ)

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi Regulus 8230. Подготовка проб

заклучалась в фиксации медных сеток диаметром 3 мм с углеродной плёнкой в держателе. Изображения получали в режиме темного поля при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.1.4 ЯМР-спектроскопия

Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР указаны относительно растворителя в качестве внутреннего стандарта. Для ^1H ЯМР спектров (δ в м.д.): δ 2,50 для ДМСО- d_6 , δ 7,26 для CDCl_3 . ЯМР-спектры ^1H регистрировали на приборах Bruker Fourier 300 HD и Bruker Avance II 600 с резонансными частотами для ^1H 300,1 и 600,1 МГц соответственно.

2.1.5 Индуктивно-связанная плазма с атомно-эмиссионной спектроскопией (ИСП-АЭС)

Содержание палладия определяли методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (с атомно-эмиссионным детектированием) на спектрометре JY 38 компании Jobin Yvon. Образец Pd/C сплавляли с персульфатом натрия, после чего переводили в раствор. Определение палладия проводили в полученном растворе.

2.1.6 Анализ удельной поверхности по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ)

Измерения проводили при температуре 77 К на анализаторе ASAP Micromeritics 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, Норкросс, Джорджия, США). Перед измерением образец дегазировали при 200 °С в течение 2 часов. Удельную поверхность определяли по данным изотермы адсорбции азота в рамках модели многослойной адсорбции БЭТ. Коэффициент корреляции графика определения удельной поверхности по методу БЭТ составил 0,999.

2.1.7 Инфракрасная спектроскопия

Спектры ИК-Фурье регистрировали на спектрометре Bruker ALPHA (Bruker Corporation, Биллерика, Массачусетс, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ (16 сканов, разрешение 2 см⁻¹). Обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения OPUS версии 7.5 (Bruker Corporation, Биллерика, Массачусетс, США). Образцы для измерений готовили прессованием порошка углеродного материала с бромидом калия.

2.1.8 Измерение и анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены на спектрометре станции "НаноФЭС" (источник синхротронного излучения Курчатовского института, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия), оснащенной высокоразрешающим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 150 (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Берлин, Германия) с монохроматизированным рентгеновским излучением Al K α (энергия возбуждения 1486,61 эВ, разрешение $\Delta E = 0,2$ эВ).

2.2 Приготовление катализаторов

2.2.1 Синтез допированных углеродных подложек

Исходные коммерческие источники материалов (кола и кола без сахара) подвергали упариванию на нагреваемой магнитной мешалке при ~100 °С с последующим пиролизом сухого остатка в потоке аргона при 600 °С в трубчатой печи (Carbolite Gero Ltd., Дербишир, Великобритания). Полученный углеродный материал измельчали в ступке, промывали водой и ацетоном и высушивали при 120 °С в вакууме.

Образцы, маркированные аббревиатурой ВМ, дополнительно механически измельчали в шаровой мельнице Pulverisette 23 (Fritsch GmbH, Идар-Оберштайн, Германия) в течение 5 минут, после чего последовательно промывали соляной кислотой, водой и ацетоном с конечной сушкой в вакууме при 50 °С.

2.2.2 Синтез катализаторов с содержанием палладия 1 масс. %

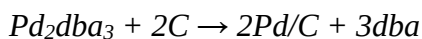


Схема 1. Реакция разложения комплекса.

Нанесение проводили по ранее описанной методике [161]. 5 мг $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ растворяли в 5 мл хлороформа и добавляли 100 мг углеродного материала. Нанесение проводили при комнатной температуре или нагреве при 50–70°С до полного обесцвечивания раствора, свидетельствующего о разложении комплекса. После завершения реакции углеродный материал отфильтровывали, промывали ацетоном для удаления остаточного лиганда и высушивали. Содержание палладия в катализаторах контролировали методом ИСП-АЭС, подтверждая почти полное (99%) осаждение металла (~0,98 мас.%).

2.2.3 Синтез катализаторов с содержанием палладия 0,005 масс. % и построение кинетических кривых

Раствор 4 мл $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в CDCl_3 (концентрация 2 мг/мл) помещали в виалу, содержащую 20 мг многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Виалы размещали на трехъярусном стенде. Реакцию проводили при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки Heidolph MR Hei-Тес при 500 об/мин.

В процессе нанесения палладия на МУНТ через заданные промежутки времени отбирали аликвоты реакционной смеси объемом 0,1 мл, добавляли к ним 0,5 мл чистого CDCl_3 и помещали полученные смеси в ампулы для ЯМР-анализа. Углеродный материал удаляли из раствора путем отстаивания.

ЯМР-анализ выполняли немедленно после приготовления образцов. Сразу после анализа часть объема раствора возвращали в реакционную смесь. Концентрации Pd_2dba_3 и свободного dba рассчитывали в соответствии с ранее описанной методикой [173].

2.2.4 Синтез катализаторов с содержанием меди 1 масс. %

В каждую реакционную ёмкость добавили 15 мг углеродных нанотрубок и 3 мл этанола. Приготовили 0,1 М раствор ацетата меди(II) в этаноле и добавляли 200 мкл этого раствора по каплям к суспензии нанотрубок при непрерывном магнитном перемешивании со скоростью 500 об/мин и комнатной температуре.

После перемешивания смеси в течение одного часа систему нагревали до 70 °С, в этот момент добавили 20 мкл гидразин гидрата. Реакцию поддерживали при 70 °С в течение двух часов с равномерным нагревом в водяной бане.

Полученный катализатор Cu/C тщательно промыли три раза деионизированной водой и абсолютным этанолом для удаления остаточных реагентов, после чего сушили в вакууме. Морфологию катализатора и распределение наночастиц меди характеризовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

2.2.5. Синтез наночастиц палладия

Раствор 4 мл $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в CDCl_3 (концентрация 2 мг/мл) помещали в виалу. Виалы размещали на трехъярусном стенде. Реакцию проводили при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки Heidolph MR Hei-Тес при 500 об/мин.

2.2.6 Нанесение палладия на сетку

В предварительно нагретый до 50 °С раствор комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в хлороформе (объем 40 мл, концентрация 0,05 мг/мл) помещали медные сетки для ПЭМ-

анализа на 1 минуту. После осаждения наночастиц сетки последовательно промывали в чистом ацетоне для удаления остаточных реагентов и высушивали в вакууме при 50 °С.

2.3. Модельные каталитические реакции

2.3.1 Используемые реагенты

1-иодо-4-нитробензол (Sigma-Aldrich, Штайнхайм, Германия), 1-бromo-4-нитробензол (Sigma-Aldrich, Штайнхайм, Германия), 1-хлоро-4-нитробензол (Sigma-Aldrich, Штайнхайм, Германия) 4-метоксифенилборная кислота (Fluorochem Ltd, Хадфилд, Великобритания), фенилборная кислота (Fluorochem Ltd, Хадфилд, Великобритания), 4-(трифторметил)фенилборная кислота (Tokyo Chemical Industry, Токио, Япония), карбонат калия (Реахим, Москва, Россия), этанол технической чистоты (Merck KGaA, Дармштадт, Германия), стирол (Sigma-Aldrich (Сент-Луис, МО, США)), пара-нитробромбензол (Sigma-Aldrich (Сент-Луис, МО, США)), триэтиламин (Sigma-Aldrich (Сент-Луис, МО, США)), коммерческий Pd/C (1 мас.%) (Sigma-Aldrich (Сент-Луис, МО, США)), ДМФА (Sigma-Aldrich (Сент-Луис, МО, США)).

2.3.2 Реакция Сузуки — Мияуры

В пробирку объемом 10 мл помещали фенилборную кислоту (0,1 ммоль), арилгалогенид (0,075 ммоль), карбонат калия (0,1 ммоль), катализатор (1 мол.% Pd), этанол технической чистоты (2,5 мл) и воду (0,5 мл).

Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Швабах, Германия) при заданной температуре. Отбирали пробу реакционной смеси Сузуки — Мияуры объемом 200 мкл, растворяли в ДМСО-d₆ (400 мкл) и немедленно определяли конверсию методом ЯМР-спектроскопии на частоте 300,1 МГц (¹H), используя пик остаточного растворителя в качестве внутреннего стандарта.

2.3.3 Повторное использование катализаторов

После окончания реакции катализатор извлекали фильтрацией, промывали ацетоном и водой. После этого сушили в вакууме при 70 °С. После трех циклов катализатор промывали аналогичным образом и исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.3.4 Реакция Мизороки — Хека

Стирол (1 ммоль), пара-нитробромбензол (1 ммоль), триэтиламин (1,5 ммоль), катализатор (1 мол.% Pd) и ДМФА (4 мл) помещали в круглодонную колбу объемом 25 мл и перемешивали с магнитной мешалкой при 140 °С в течение 2 часов.

Пробу реакционной смеси объемом 200 мкл растворяли в ДМСО-d₆ (400 мкл) и немедленно определяли конверсию методом ЯМР-спектроскопии.

2.3.5 Отслеживание динамики частиц при обработке индивидуальными реагентами

Индивидуальный реагент растворяли в смешанном растворителе этанол/вода при постоянном перемешивании. Полученный раствор нагревали до рабочей температуры 70 °С и выдерживали в течение 1 часа при непрерывном перемешивании. После этого в реакционную среду помещали ПЭМ-сетки с предварительно нанесенными палладиевыми наночастицами. Нагрев системы продолжали в статических условиях (без перемешивания) в течение 1 часа. По завершении эксперимента сетки извлекали из реакционной смеси, тщательно промывали чистым ацетоном для удаления остатков реагентов и высушивали в вакууме при комнатной температуре, далее исследовали методом темнопольной СПЭМ.

2.3.6. Отслеживание динамики частиц в реакционной смеси

Реакционную смесь готовили согласно стандартной методике (см. раздел 2.3.2), нагревали до температуры 70 °С и перемешивали в течение 5 минут для стабилизации системы. После этого в реакционную среду помещали ПЭМ-сетки с предварительно нанесенными палладиевыми наночастицами. Нагрев системы продолжали в статических условиях (без перемешивания) в течение 1 часа. По завершении эксперимента сетки извлекали из реакционной смеси, тщательно промывали чистым ацетоном для удаления остатков реагентов и высушивали в вакууме при комнатной температуре, далее исследовали методом темнопольной СПЭМ.

2.4 Процедуры пробоотбора наночастиц из растворов

2.4.1 Захват наночастиц из реакционной смеси

Медную сетку для ПЭМ-анализа (3 мм, с углеродным покрытием) с помощью пинцета погружали в анализируемую систему на несколько секунд. После извлечения сетку промывали летучим растворителем (ацетон) и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Полученный образец затем анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии.

2.4.2 Захват наночастиц после разложения прекурсоров

В 2 мл растворителя (этанол, ТГФ, ДХМ, ДМФА) растворяли 0,01 моль соли PdX_2 (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OAc}$) или $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, диспергировании 2 минуты в ультразвуковой бане при 30 °С. Затем фильтровали через PTFE фильтр и центрифугировали при 12 тыс. оборотах пять минут, медную сетку для ПЭМ-анализа (3 мм, с углеродным покрытием) фиксировали в пинцете, опускали в верхний слой раствора на необходимое время и при необходимости промывали в чистом легколетучем растворителе. Дальнейшее изучение частиц проводилось с помощью ПЭМ.

2.5 Компьютерная обработка изображений

2.5.1 Измерение размеров частиц

Частицы на всех изображениях были измерены вручную в программе для анализа изображений Digimizer. Затем данные были экспортированы в CSV-файл и использованы для последующего анализа.

2.5.2 Разметка и классификация дефектов поверхности

Был использован ранее опубликованный набор данных [171], содержащий 750 изображений с упорядоченным расположением частиц и 250 изображений с хаотичным. СЭМ-изображения представлены в формате TIFF с разрешением 1280×890 пикселей. Изображения уже разделены на две группы: с преимущественно упорядоченным и с преимущественно хаотичным распределением частиц.

Для решения задач сегментации была проведена ручная разметка 15 изображений; каждое размеченное изображение содержало 4 различных типа меток. Разметка выполнялась в графическом редакторе GIMP [172].

2.5.3 Определение сравнительных скоростей процессов получения наночастиц

Разложение комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ визуально детектировалось по изменению окраски раствора. Процесс разложения регистрировался с помощью интервальной съёмки на фотокамеру Nikon D610 с объективом Nikon AF-S Nikkor 35 mm. Для систем с углеродным материалом перед каждым снимком перемешивание приостанавливали как минимум на 30 секунд для осаждения взвешенных частиц, что обеспечивало четкую визуализацию цвета раствора.

Для последующего анализа полученных изображений выполнялось усреднение цвета раствора с интервальной съёмки, для каждой виалы выделялась постоянная область, свободная от внешних помех (таких как блики или частицы углерода).

Среднее значение цвета раствора в данной области преобразовывалось в HEX-формат с последующим переводом в цветовое пространство xyY .

Данная процедура позволила построить 15 отдельных графиков, отображающих динамику изменения цвета для каждой конкретной виалы. Каждый график был аппроксимирован линией тренда, при этом квадратичные зависимости показали наилучшее соответствие ($R^2 > 0,9$). Скорость изменения окраски рассчитывалась на основе производных от уравнений трендов. Для симметрично расположенных образцов приоритет отдавался графикам с наибольшим значением коэффициента детерминации R^2 .

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Факторы, влияющие на синтез нанесённых катализаторов

Свойства каталитических наночастиц во многом формируются уже на этапе их синтеза. Содержание металла и скорость его нанесения играют критически важную роль, определяя количество агломератов, размеры частиц и их морфологию. Эти параметры задают основу для дальнейшего поведения наночастиц в каталитических процессах.

3.1.1 Природа прекурсоров катализаторов

На первом этапе исследования нами было исследовано поведение палладиевых прекурсоров в растворе. Если переход гетерогенных катализаторов в раствор хорошо известен, [174, 175, 176, 177] то образование гетерогенных частиц в изначально гомогенном растворе обсуждается редко. В литературе процесс образования гетерогенной фазы связывают с дезактивацией катализатора, путём образования палладиевой черни или палладиевого зеркала на поверхности сосуда [173]. Данный процесс является нежелательным, поскольку, как правило, палладиевые частицы без стабилизации имеют меньшую каталитическую ценность, чем синтезированные катализаторы. Зачастую, когда гомогенность системы важна для чистоты эксперимента, для разделения комплексов палладия Pd(II) и частиц Pd(0) используются классические методы разделения, такие как центрифугирование и комплексообразование [178]. При этом игнорируется динамическая природа частиц, что снижает эффективность исследований. В данном разделе изучалась скорость образования гетерогенной фазы из растворов гомогенных катализаторов на примере палладиевых прекурсоров.

Наиболее доступными палладиевыми прекурсорами являются соли палладия (II), который в растворе восстанавливается до палладия (0). Кроме того, всё чаще соли палладия используют в качестве прекурсоров для получения нанесённых палладиевых катализаторов. В обоих случаях особый интерес представляют процессы, происходящие в растворе.

В начале было необходимо убедиться, что способ визуализации частиц не влияет на их образование. Для этого соли палладия были растворены в наиболее часто используемых для данного процесса органических растворителях. Для отделения осадка, нередко образывавшегося вследствие низкой растворимости данных солей, были проведены фильтрация и центрифугирование. Затем в верхний слой раствора была помещена ПЭМ-сетка, которая затем подверглась промыванию в чистом растворителе и сушке. При её микроскопическом исследовании были обнаружены сферические частицы. Это говорит о том, что, вероятно, нуклеация частиц проходила в однородной среде, то есть нарастание происходило в объёме раствора, а не на поверхности твёрдого тела [179]. Это же подтверждалось тем, что при объединении данных по трём временам пробоотбора образовывалось нормальное распределение (Таблица 2), что указывает на статистически однородный процесс роста.

Таблица 2. Средние размеры частиц, полученных из палладиевых солей (нм).

	PdCl₂	PdBr₂	Pd(OAc)₂
Этанол	2,1±0,6	2,4±0,5	1,8±0,6
ТГФ	1,7±0,3	2,5±0,8	2,1±0,5

Для изучения нуклеации частицы были исследованы в растворе спустя некоторое время после центрифугирования. В первом случае проба отбиралась не позже, чем через 10 секунд после окончания центрифугирования, последующие пробы были отобраны спустя час, шесть часов и сутки соответственно.

Во всех образцах было найдено значительное количество наночастиц. Этот факт может говорить о том, что, даже если гомогенная система и существует краткое время в системе, то точности методов исследований недостаточно для её обнаружения.

В ходе изучения полученных образцов было выявлено, что для некоторых из них изменение размеров частиц во времени незначительно. Это было характерно для

всех солей палладия в ТГФ (тетрагидрофуране) (Рисунок 5) [180]. Отсутствие изменения размеров частиц палладия (особенно полученных из PdBr_2) может быть связано с низкой растворимостью данной соли, что ограничивает появление новых центров нуклеации. Кроме того, ТГФ, как сильный донорный растворитель, способен формировать стабильные сольватные оболочки вокруг наночастиц, подавляя их последующую агрегацию или рост.

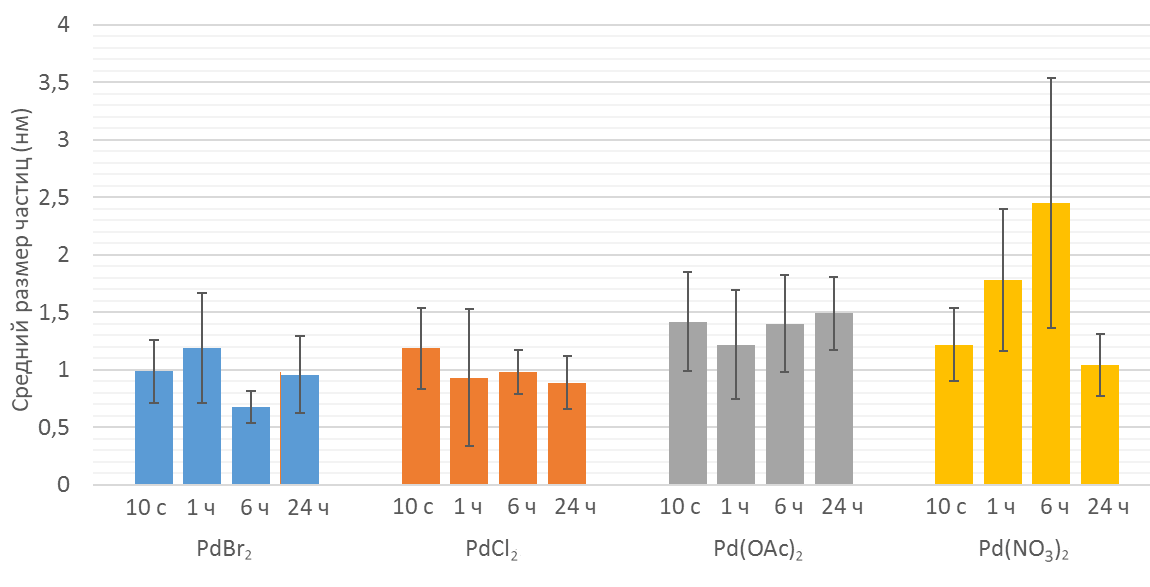


Рисунок 5. Средние размеры частиц в ТГФ для разных солей палладия через 10 секунд, 1, 6 и 24 часа после центрифугирования.

В этаноле с течением времени наблюдалось изменение размеров частиц. Их увеличение, как и уменьшение может быть объяснено седиментацией наиболее крупных фракций, не компенсируемой образованием новых частиц. Для PdCl_2 в этаноле наблюдалось уменьшение размеров частиц, при этом крупные частицы не оставались в растворе.

Сложная многостадийная кинетика была обнаружена для Pd(OAc)_2 в этаноле. Через 10 секунд после центрифугирования наблюдалось несколько распределений частиц по размерам — $2,1 \pm 0,7$ нм; $8,0 \pm 0,7$ нм и частицы больше 30 нм. Через час остались только мелкие частицы — $1,5 \pm 0,4$ нм. крупные частицы перестали детектироваться, через 6 часов основная масса частиц имела размеры 20-86 нм с небольшим количеством частиц больше 110 нм. Через 24 часа картина распределения почти не

изменилась. Эта картина может быть обусловлена способностью этанола не только выступать восстановителем, но и участвовать в образовании коллоидов [181] и метастабильных комплексов типа $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})]^{2+}$ [182], которые служат прекурсорами для роста частиц.

3.1.2 Влияние растворителей на динамику прекатализаторов

Для изучения влияния растворителей на динамику прекатализаторов в качестве модельного прекатализатора был выбран нульвалентный комплекс $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{HCl}_3$.

При использовании его в качестве прекурсора для получения палладиевых наночастиц отсутствует процесс восстановления металла, поэтому главным этапом является разложение комплекса. Обычно этот процесс проводят при повышенной температуре, [161] таким образом увеличивая скорость разложения.

Если разложение произошло не полностью, то в растворе остаются молекулярные кристаллы, ранее их присутствие было зафиксировано для $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{HCl}_3$ в смеси ТГФ/вода [183]. Поэтому при работе с нульвалентными комплексами становится важно различать агрегаты наночастиц палладия и кристаллы исходного соединения. Для фиксации кристаллов исходного соединения в раствор комплекса, подвергнутого фильтрации и центрифугированию, была помещена ПЭМ-сетка. В отличие от стандартных исследований, промывание сетки не проводилось, что позволило наблюдать не только наночастицы палладия, но и крупные кристаллы размером более 100 нм. (Рисунок 6).

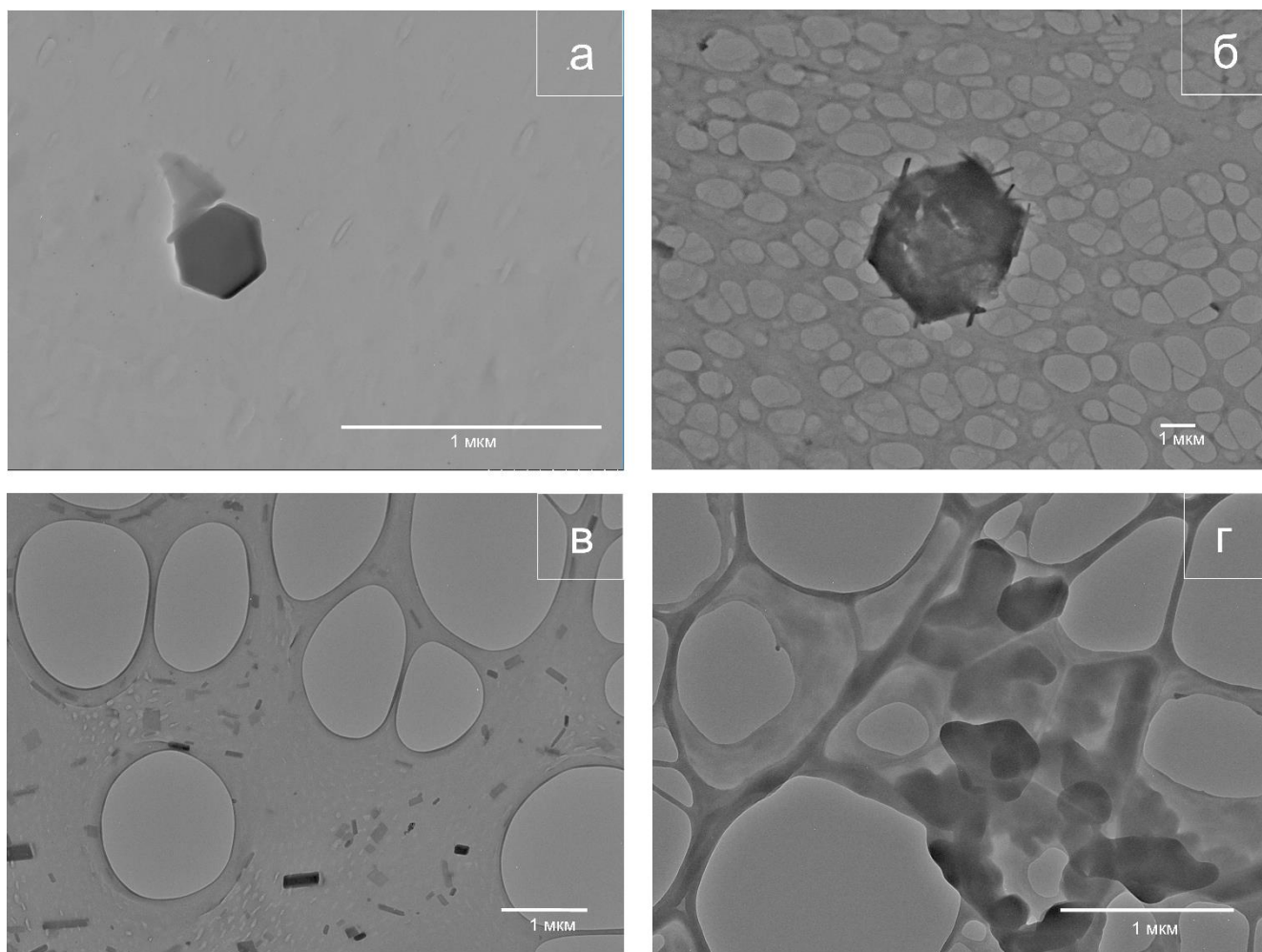


Рисунок 6. ПЭМ-изображение молекулярных кристаллов $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$: в ДХМ (дихлорметане), время нанесения 60 секунд (а, в); в бензоле, время нанесения 60 секунд (б); в толуоле, время нанесения 60 секунд (г).

Значительная разница в размерах и упорядоченная структура кристаллов $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ позволила отличить их от скоплений наночастиц. Эти кристаллы хорошо смывались с сетки с помощью различных растворителей (ацетона, хлороформа, изопропилового спирта), после промывания образца распределение остальных частиц осталось неизменным.

Ещё одной важной целью исследования поведения $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в различных растворителях, как и для солей палладия, являлось изучение влияния длительности пробоотбора на характер наночастиц. Как и в предыдущем случае, такой зависимости не было выявлено (см. Таблица 3). Дальнейшее изучение скорости нуклеации

проводилось для 1-минутной длительности пробоотбора, начинавшейся не позднее 10 секунд от окончания центрифугирования.

Таблица 3. Средние размеры частиц палладия, полученных из $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$, по трём длительностям отбора для растворителей, где различия размеров изменяется в пределах погрешности.

Растворитель	ДМФА	ТГФ	ДХМ	этанол
Размер, нм	$1,1 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,6$

В большинстве растворителей при растворении $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ размер частиц палладия не меняется в зависимости от времени (Рисунок 7).

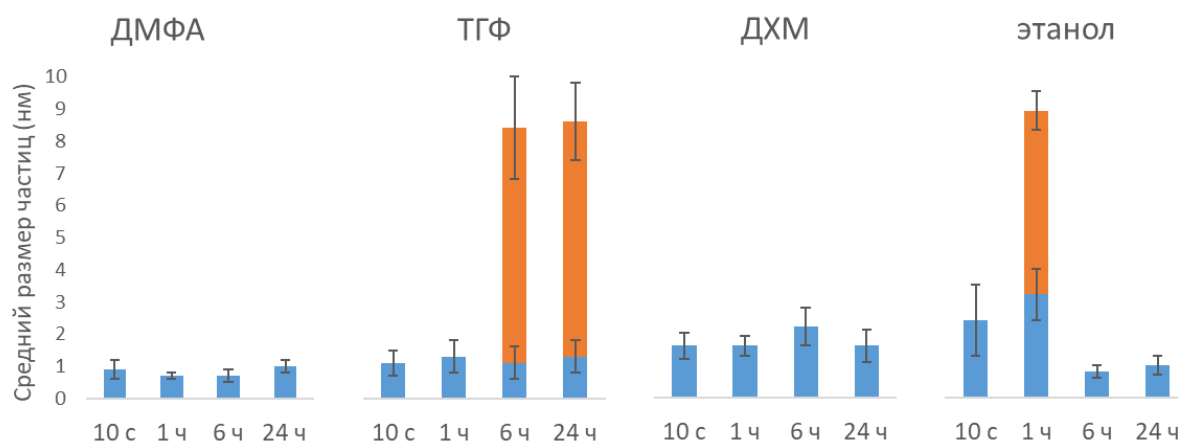


Рисунок 7. Средние размеры частиц, полученных из $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в ДМФА, ТГФ, ДХМ, этаноле через 10 секунд, 1, 6 и 24 часа после центрифугирования.

Однако некоторые растворители дают другую картину. В случае этанола, в начале, сразу после центрифугирования образуются крупные частицы, которые со временем, вероятно, осаждаются на дно сосуда, при этом в процессе нуклеации происходит не только образование более крупных, но и более мелких частиц, тем самым через час образуя два максимума в распределении по размерам. Для этанола процесс изменения размеров частиц в растворе завершается между часом и шестью часами после центрифугирования. Такое различие с другими растворителями может быть связано с более высокой полярностью и способностью этанола к образованию водородных связей.

Иную картину можно наблюдать при растворении $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в ТГФ. В данном растворителе спустя 6 часов образуются крупные частицы, которые не осаждаются даже через сутки, при этом мелкие частицы сохранялись в растворе.

Такое распределение обусловлено сочетанием координационных и физико-химических свойств ТГФ. Сильные донорные характеристики, обусловленные наличием атома кислорода в эфирной группе, приводят к образованию стабильных координационных комплексов с поверхностью палладиевых наночастиц, причем природа этого взаимодействия различается для частиц разных размеров. Мелкие частицы стабилизируются за счет образования прочных координационных связей, в то время как крупные частицы сохраняются в суспензии благодаря формированию объемных сольватных оболочек, создающих эффективный стерический барьер. Оптимальное сочетание высокой растворяющей способности, умеренной вязкости ТГФ создает условия для формирования метастабильной коллоидной системы, в которой кинетические факторы преобладают над гравитационной седиментацией. Кроме того, постепенное высвобождение палладия из комплекса Pd_2dba_3 в сочетании с медленной динамикой перестройки сольватных оболочек приводит к prolonged периоду нуклеации и роста, что объясняет наблюдаемую временную эволюцию системы в интервале 6-24 часов без признаков разрушения коллоидной стабильности.

3.1.3 Влияние кинетики формирования на морфологию наночастиц

Следующим этапом стало изучение образования наночастиц в условиях, приближенных к реальным. Для обеспечения однородности реакционной среды традиционно применяется перемешивание. Если в предыдущем случае, образовавшиеся частицы имели схожие характеристики при получении в одинаковых условиях (растворитель, температура, время образования), то при добавлении фактора перемешивания всё было не так однозначно.

Магнитная мешалка является наиболее широко используемым и универсальным инструментом для постановки реакций в лабораторных условиях. Она позволяет

проводить нагрев, а также перемешивание реакционных смесей с помощью магнитных якорей, помещаемых в раствор. Для одновременной постановки множества реакций, как правило, используют термоблок, в который помещают несколько сосудов для нагрева и перемешивания на мешалке (Рисунок 8).



Рисунок 8. Проведение нескольких реакций одновременно с использованием виал в термоблоке.

Такая привычная постановка реакций не учитывает важный фактор — разницу перемешивания на одной мешалке для разных положений сосудов. Для подтверждения этого факта нами была спроектирована специальная подставка, состоящая из трёх уровней по 5 виал на каждом уровне (Рисунок 9Б). Позиции на первом уровне соответствуют процессам перемешивания при комнатной температуре или с нагревом от мешалки. Позиции на втором и третьем ярусе соответствуют расположению сосудов при использовании водяной/масляной бани (реакционные сосуды размещаются над поверхностью мешалки в лапках).

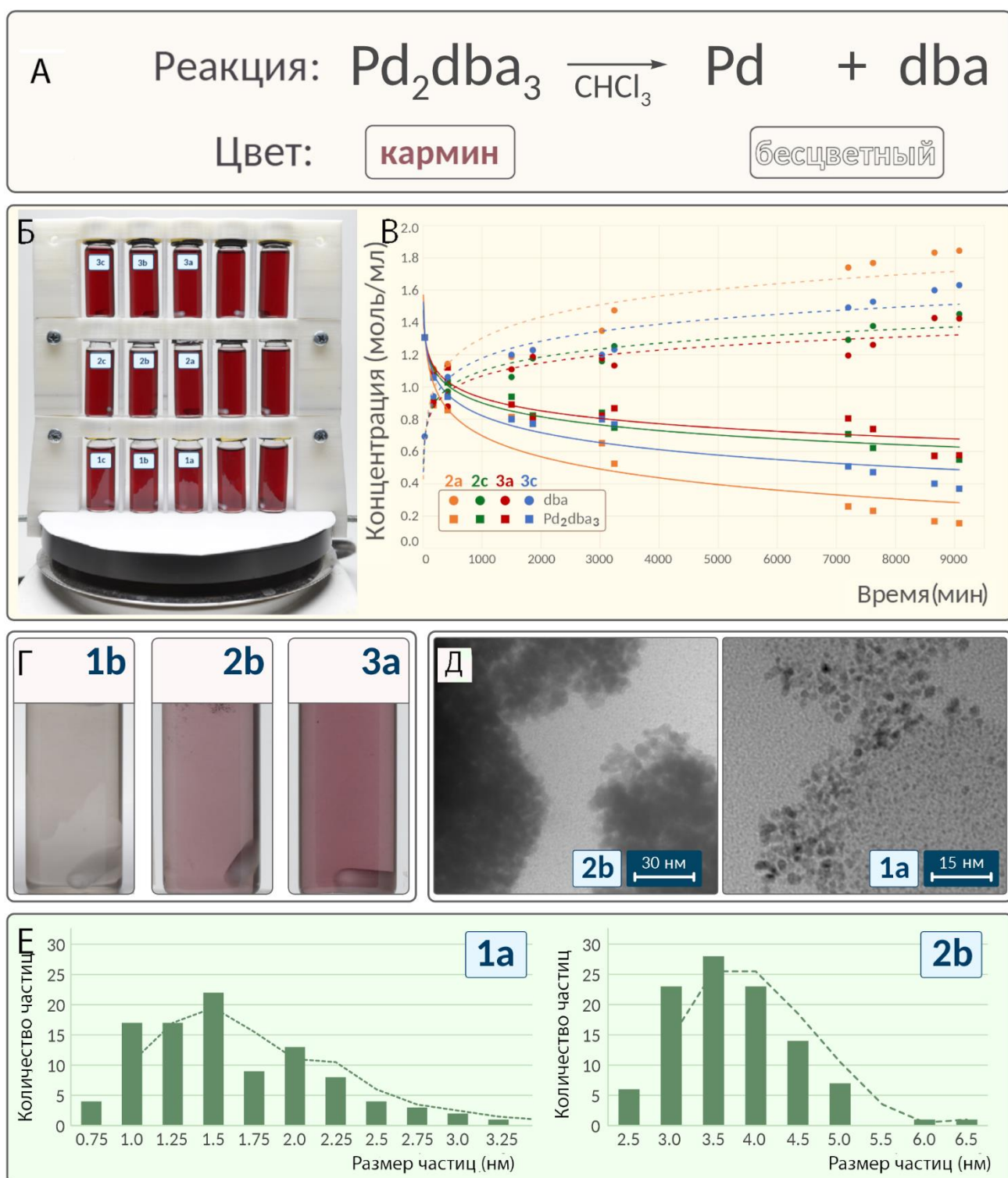


Рисунок 9. Экспериментальные результаты получения наночастиц Pd в растворе. (А) — Уравнение реакции синтеза наночастиц Pd; (Б) — Экспериментальная установка с виалами на магнитной мешалке (виалы промаркированы как 1а-1с, 2а-2с и 3а-3с; соответствующие обозначения указаны на других изображениях); (В) — Мониторинг реакции методом ^1H ЯМР: оранжевые сплошная и пунктирная

линии представляют концентрации Pd_2dba_3 и свободного dba для позиции 2а, зеленые — для позиции 2с, красные — для позиции 3а, синие — для позиции 3с; (Г) — Различия в окраске растворов в разных виалах в определенный момент времени; (Д) — ПЭМ-изображения наночастиц палладия из разных образцов; (Е) — Сравнение распределений частиц по размерам для двух различных систем (обозначения расположения сосудов см. на Рисунке 10Б).

Синтез наночастиц палладия проводили с использованием штатива для виал (Рисунок 9Б), который включал пять виал, расположенных линейно на трёх вертикальных уровнях, с центральной виалой на главной оси.

С помощью покадровой съёмки фиксировали визуальные изменения в системах до полного обесцвечивания, что указывало на протекание реакции как минимум на 95%.

Между системами были очевидны различия в скорости обесцвечивания (Рисунок 9Г). Мониторинг методом ЯМР из указанных позиций подтвердил эти различия в скоростях (Рисунок 9В).

По завершении реакции в непрерывно перемешиваемые виалы вводили сетки для ПЭМ-анализа (Рисунок 9Д). Последующие микроскопические исследования выявили значительные различия в распределении частиц по размерам даже между соседними виалами (Рисунок 9Е). Показанные различия демонстрируют, что достижение палладиевых наночастиц со специфической морфологией оказалось трудновыполнимой задачей при одновременном проведении множественных реакций на мешалке.

3.1.4 Кинетические аспекты нанесения наночастиц на подложку

Следующим шагом стало изучение различий, связанных с положением на мешалке для синтеза нанесённого катализатора Pd/C . Широко известно, что для каждой каталитической реакции существует оптимальный размер каталитических частиц, обеспечивающий максимальную эффективность [184]. Такая зависимость

обусловлена сложным сочетанием нескольких факторов: изменением соотношения различных типов поверхностных атомов, модификацией электронных свойств и особенностями взаимодействия с носителем [34].

Несмотря на это, в промышленности хорошо известно, что характеристика катализаторов могут отличаться от партии к партии. Но постановка реакций нанесения катализаторов отличается не только в коммерческих условиях, но и от лаборатории к лаборатории, и от исследователя к исследователю, и мало кто задумывается о влиянии химических установок на параметры нанесения. При этом даже при одновременном синтезе гетерогенных катализаторов в лабораторных условиях между образцами могут наблюдаться различия.

Для демонстрации различий при одновременном нанесении наночастиц, в качестве модельной реакции для получения катализаторов Pd/C была реакция разложения комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в присутствии углеродного материала. Изначально во всех виалах находилось одинаковое количество нанотрубок и раствор с равной концентрацией, в ходе нанесения наблюдались различия в процессе нанесения.

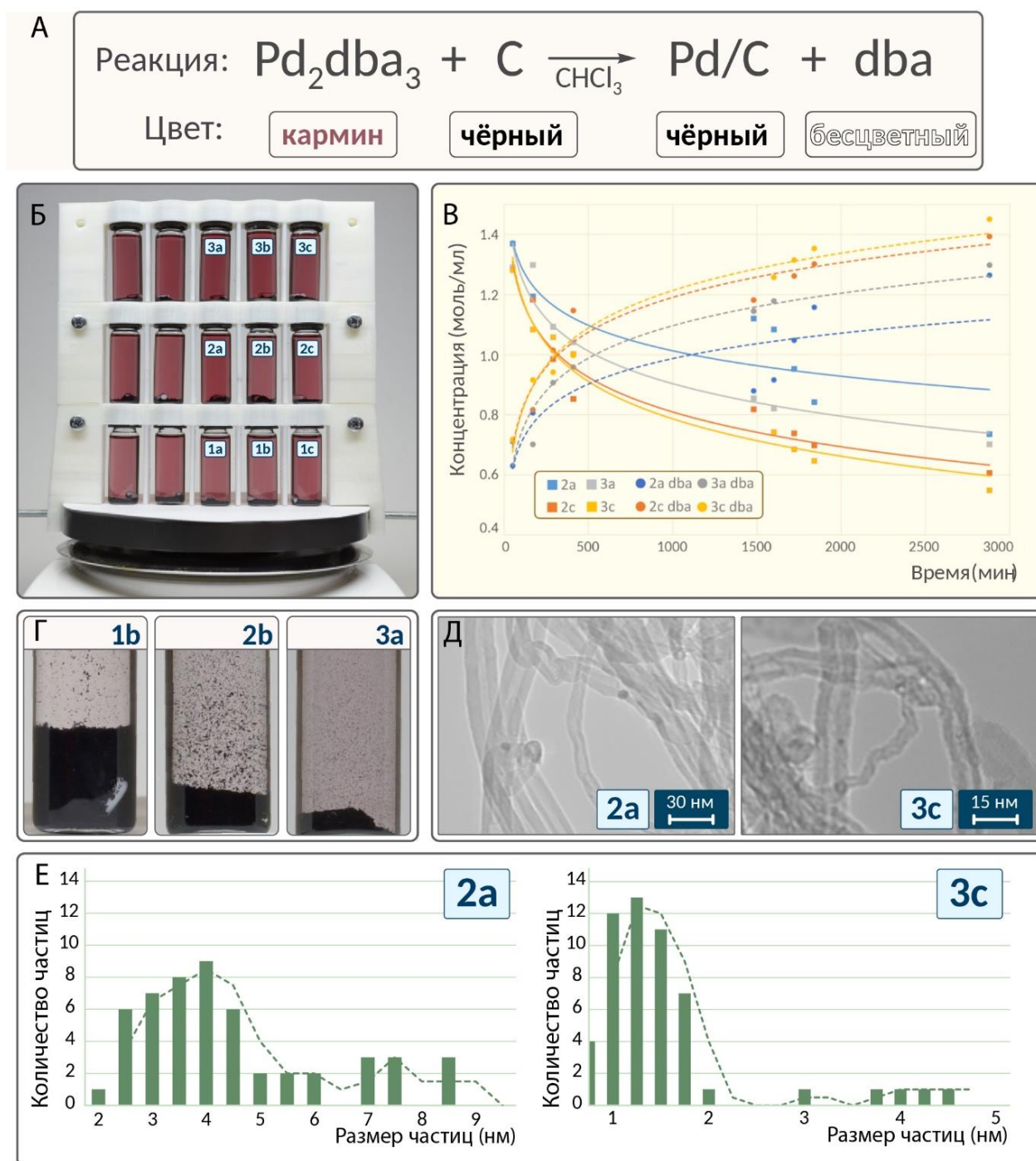


Рисунок 10. Экспериментальные результаты получения катализатора Pd/C. (А) — Уравнение реакции синтеза катализатора Pd/C с указанием окраски компонентов; (Б) — Экспериментальная установка с виалами на магнитной мешалке (виалы промаркированы как 1а-1с, 2а-2с и 3а-3с; соответствующие обозначения указаны на других изображениях); (В) — Мониторинг реакции методом ^1H ЯМР: синие сплошная и пунктирная линии представляют концентрации Pd_2dba_3 и свободного dba для позиции 2а, оранжевые — для позиции 2с, серые — для позиции

3а, желтые — для позиции 3с; (Г) — Высота столбика углеродного материала и окраска раствора в различных виалах после перемешивания; (Д) — ПЭМ-изображения полученных наночастиц палладия, нанесенных на нанотрубки, для образцов 2а и 3с; (Е) — Распределение частиц по размерам для систем 2а и 3с.

Снимки интервальной съемки зафиксировали различные скорости изменения цвета раствора среди систем. Учитывая, что он может служить визуальным свидетельством скорости разложения комплекса (Рисунок 10А) и, следовательно, синтеза катализатора, скорость обесцвечивания свидетельствовала о разной скорости образования Pd/C для разных позиций (Рисунок 10Б).

ЯМР-мониторинг предоставил независимую количественную характеристику визуально выявленных различий. Кинетика реакции для четырех систем представлена на Рисунке 10В. Следует отметить, что несколько факторов могут дополнительно вызывать сильные различия в скоростях разложения изучаемой реакции; например, могут начинать протекать побочные процессы (такие как осаждение dba на углеродном материале, выбрасывание углеродного материала из системы), что может влиять на общую картину.

Хотя начальные концентрации комплекса одинаковы, к концу мониторинга они заметно различаются для разных позиций, что указывает на различные кинетические параметры для идентичной реакции, но при разном положении системы на мешалке. Различия в кинетике реакции, основанные на положениях реакционного сосуда на магнитной мешалке, влечет за собой определенные последствия, которые необходимо учитывать. К ним относятся ошибки в определении кинетических параметров системы, неоднородность морфологии продукта и трудности в сравнении реакций на одной мешалке.

Исследование полученного катализатора с помощью ПЭМ выявило различия размеров получаемых наночастиц (Рисунок 11). Статистический анализ каждого образца показал, что средний размер частиц может отклоняться более чем в два раза в системах, расположенных на одной мешалке (Рисунок 10Е и Рисунок 12).

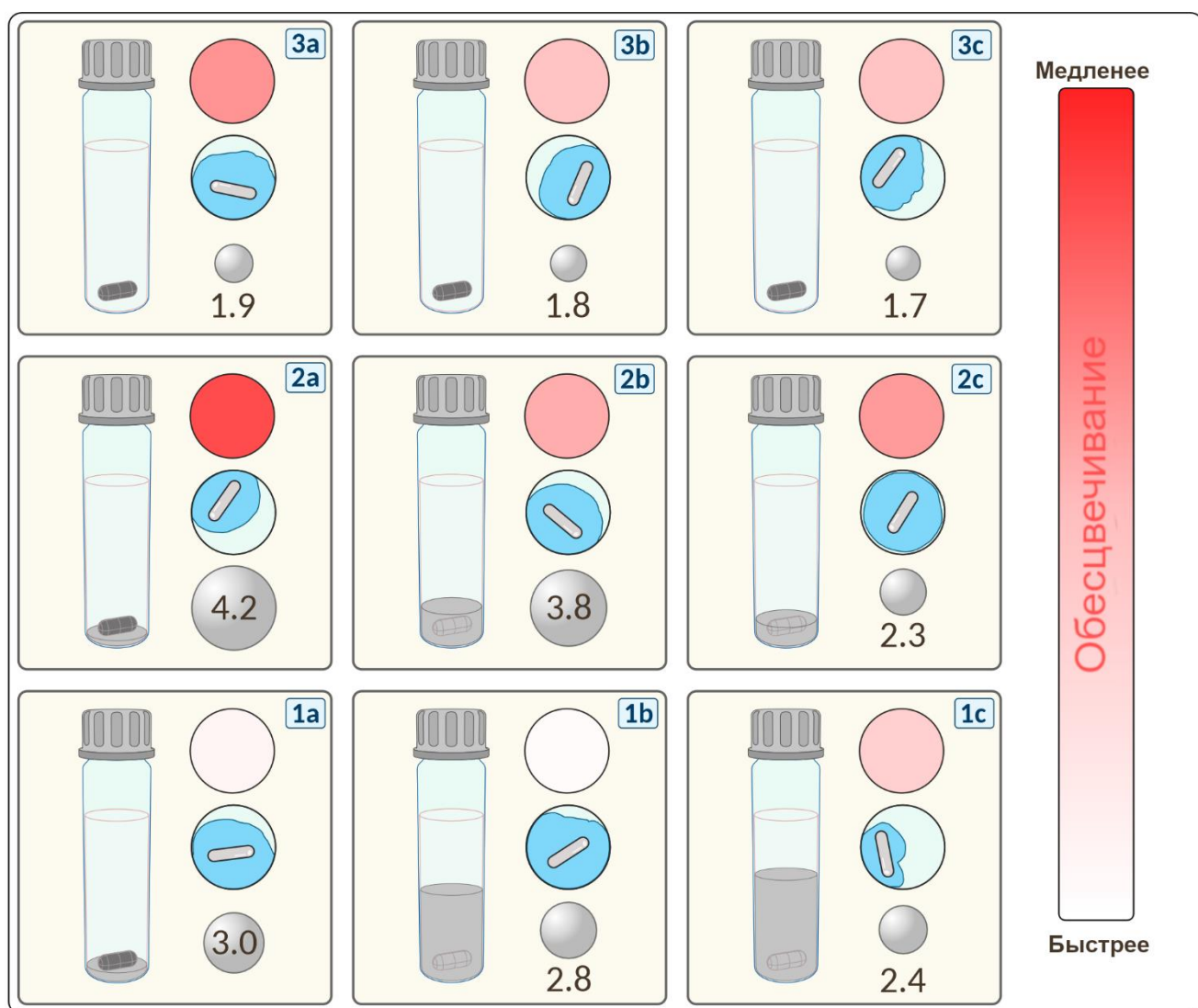


Рисунок 11. Обзор систем синтеза Pd/C на подставке. Центральное положение соответствует обозначению 1a. Нумерация увеличивается снизу вверх, а буквы следуют от центра к краю поверхности магнитной мешалки. Скорость обесцвечивания визуальна представлена цветовым градиентом: системы, обесцвечивающиеся быстрее всего, показаны белым цветом, а те, что обесцвечиваются медленнее всего — красным. Приведенный рисунок демонстрирует такие параметры, как скорость обесцвечивания, высота столбика нанотрубок, размер наночастиц и общее положение перемешивающего якоря в каждой виае.

Для стандартизации синтеза катализатора Pd/C и последующих реакций были проанализированы следующие параметры:

- Положение виалы относительно центра магнитной мешалки: определяется по горизонтальной и вертикальной осям. Цифра указывает на уровень расположения системы, а буква — на её удаленность от центра. Координаты напрямую влияют на вращение магнитного якоря из-за неоднородности силы магнитного поля в разных точках мешалки.
- Скорость обесцвечивания: косвенно указывает на скорость разложения комплекса, свидетельствующая 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, удаленных от центра мешалки, имеют тенденцию сталкиваться со стенками виал. Если сосуд не закреплен, он постепенно смещается к центру мешалки, поскольку якорь переориентируется горизонтально. В закрепленном состоянии якорь наклоняется, чтобы выровняться по силовым линиям магнитного поля вращающейся мешалки. Вариации в положении якоря являются основной причиной различий в параметрах системы.
- Размеры наночастиц: скорость осаждения палладия на углеродных материалах влияет на размер наночастиц. Учитывая различия в движении якоря 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 результате наблюдений с помощью интервальной съемки за системой 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. Эта картина свидетельствует о значительном снижении скорости реакции для всех позиций, расположенных выше поверхности мешалки.

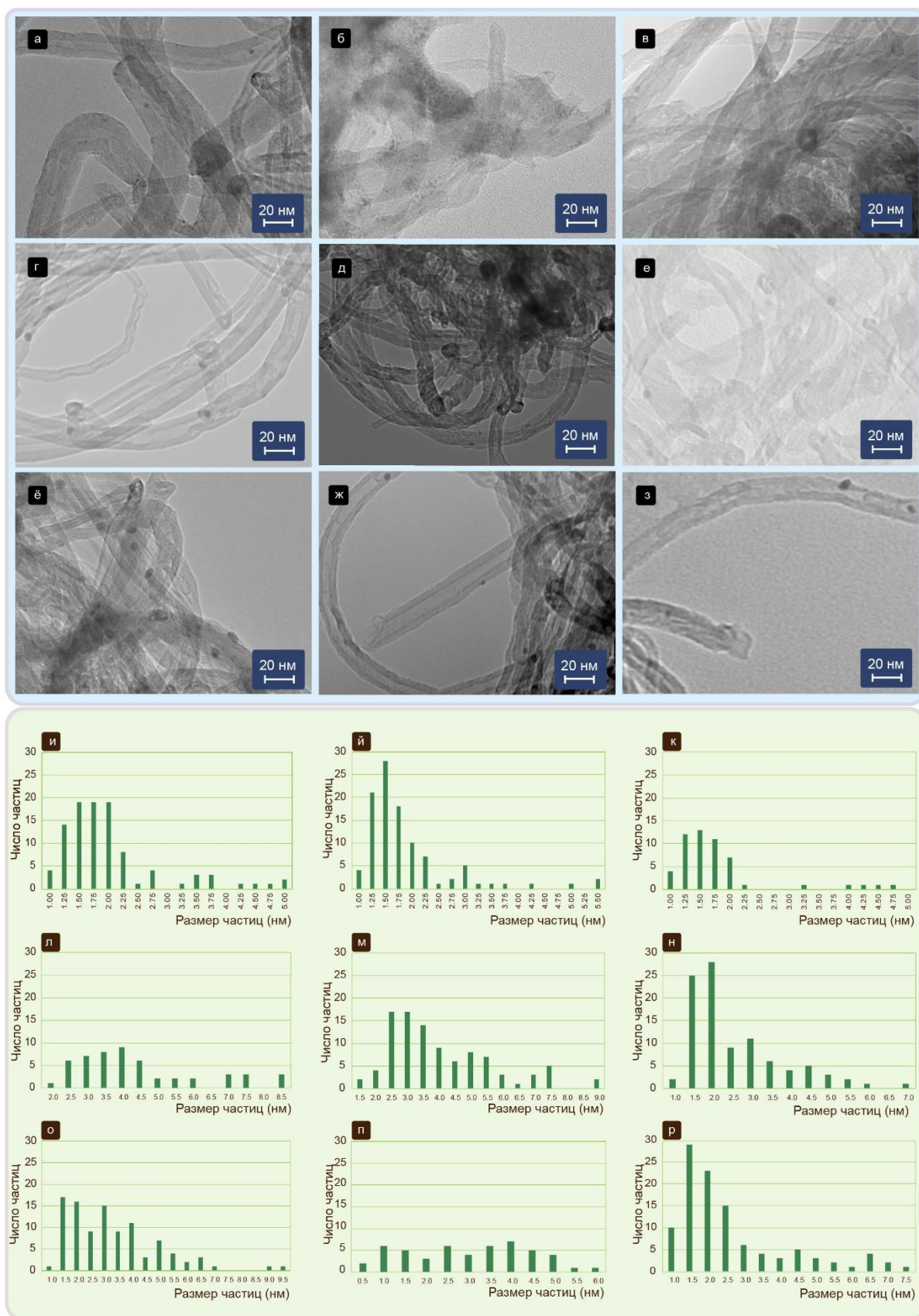


Рисунок 12. а-з — ПЭМ-изображения наночастиц палладия, нанесённых на нано-

трубки; и-р — распределение частиц по размерам. Соответствие изображений и гистограмм: а, и — позиция 3а; б, й — позиция 3б; в, к — позиция 3с; г, л — позиция 2а; д, м — позиция 2б; е, н — позиция 2с; ё, о — позиция 1а; ж, п — позиция 1б; з, р — позиция 1с.

Важно заметить, что наибольший размер частиц наблюдался в системе с наибольшим временем обесцвечивания; в первых двух системах (1а и 1б) размеры частиц совпадали с достаточной точностью. Для проверки наблюдаемых различий был проведён синтез катализатора Cu/C (Таблица 4).

Таблица 4. Средний размер частиц Cu в зависимости от положения на мешалке.

Позиция	а	б	с
Средний размер частиц, нм	5,4±3,1	9,2±1,7	32,9±10,6
		196,7±68,8	180,6±68,5

В нецентральных положениях наблюдались два различных типа частиц — малые и большие. Примечательно, что размер малых частиц варьировался во всех трёх положениях.

3.1.5 Влияние перемешивания на морфологию углеродных подложек

В процессе осаждения палладия на углеродные нанотрубки визуально наблюдались различия в объёме полученного материала после завершения синтеза. На рисунках 10Г и 13 чётко видно, что конечный объём нанотрубок в некоторых виалах отличается, несмотря на то, что исходные навески углеродного материала были одинаковыми (Рисунок 13).



Рисунок 13. Вариации в параллельных реакциях. Фотографии установки для синтеза Pd/C в начале (а) и в конце (б) эксперимента.

Этот эффект, по-видимому, обусловлен механическим измельчением углеродного носителя в ходе перемешивания. Когда реакционный сосуд располагается не по центру магнитной мешалки, якорь стремится к центральной оси вращения. В результате он занимает наклонное положение, при котором постоянно контактирует не только с дном сосуда, но и с его стенками. Такое хаотичное движение якоря приводит к интенсивному измельчению углеродного материала (Рисунок 14), что, в свою очередь, вызывает формирование более рыхлого и объёмного осадка после остановки перемешивания. Важно отметить, что измельчение нанотрубок может оказывать непосредственное влияние на каталитические свойства полученных катализаторов. С одной стороны, измельчение может увеличивать удельную поверхность подложки, что потенциально увеличивает активность катализатора, но также может способствовать личингу металла из-за нарушения структуры носителя.

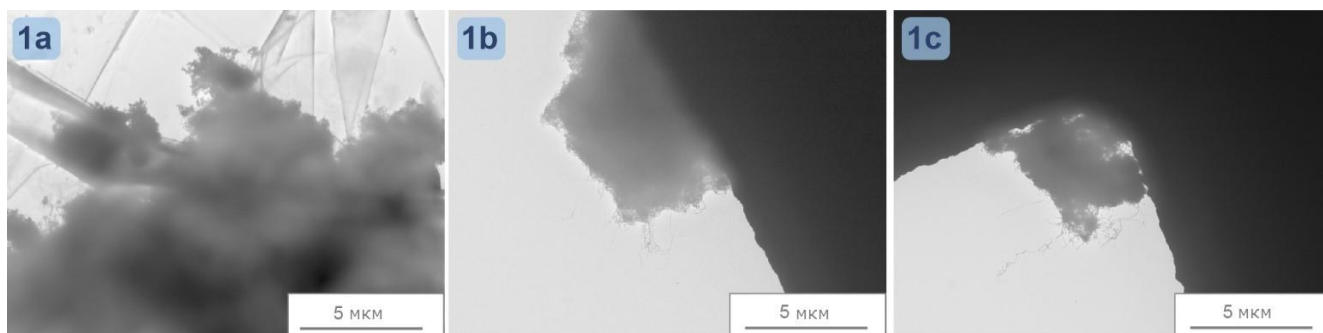


Рисунок 14. Различия в размерах клубков наночастиц на примере первого уровня. ПЭМ изображения клубков нанотрубок в разных виалах (виалы 1a, 1b, 1c).

Наиболее значительное увеличение объёма по сравнению с исходным было зафиксировано в положениях 1b, 1c, 2b и 2c, где высота столбика нанотрубок после синтеза превышала первоначальную. При этом на нижнем уровне стенда этот эффект был выражен сильнее, чем на верхнем. Наблюдаемая разница в высоте столбиков, вероятно, является прямым следствием различного характера движения магнитного якоря при перемешивании, которое приводит к разной степени измельчения и разрыхления клубков нанотрубок.

Проведенное исследование наглядно демонстрирует, что для получения воспроизводимых и идентичных катализаторов при использовании магнитной мешалки критически важно начинать процесс осаждения сразу же после растворения прекурсора и строго контролировать позиционирование реакционного сосуда. Фундаментальным условием является размещение сосуда строго по центру мешалки. Для систематического воспроизведения идентичных результатов необходимо также сохранять постоянными тип используемой реакционной посуды и конструкцию перемешивающего элемента [186].

3.2 Допирование и морфология подложек в дизайне катализаторов

На следующем этапе исследования внимание было направлено на характеристики углеродных подложек, сравнивалось влияние гетероатомного допирования и удельной площади поверхности на свойства катализаторов.

3.2.1 Синтез фосфор-допированных углеродных материалов

Синтез фосфор-допированных углеродных материалов, описанный в литературе [187], осуществляется преимущественно двумя путями. Первый подход основан на соосаждении углерода и фосфора из газофазных предшественников, однако его практическая реализация осложнена необходимостью работы с токсичными реагентами (фосфины, хлорид фосфора) и общей сложностью контроля газофазных процессов. Альтернативная стратегия, заключающаяся в постсинтетической обработке готового углеродного материала фосфорсодержащими соединениями, часто приводит к неоднородному распределению гетероатома в объёме материала.

Перспективным направлением в синтезе подобных материалов является карбонизация углеродных предшественников, модифицированных соединениями фосфора. Эффективность метода доказана для различных субстратов, от активированной фосфорной кислотой биомассы до доступных сахаров (глюкозы, сахарозы), служащих возобновляемым источником углерода [188, 189, 190, 191, 192, 193].

В качестве инновационного решения опробировано использование дешевых, технологически доступных и стандартизированных источников исходных материалов — сладких газированных напитков, в частности колы, в роли комплексного предшественника углеродных материалов. Данный подход демонстрирует высокую экономическую эффективность: из одной бутылки напитка возможно синтезировать более 1 грамма допированного углеродного материала, при этом стоимость исходного реагента очень низкая (не превышает 200 рублей). Кола содержит сахар как биодоступный углеродный источник, фосфорную кислоту в заметных концентрациях, а также дополнительные гетероатомы, такие как азот и сера, для совмест-

ного допирования. Данная смесь может быть приготовлена и путем смешения соответствующих реагентов, однако, промышленные масштабы приготовления напитков значительно удешевляют исходный материал.

Это позволяет получать многофункциональные углеродные материалы для электрохимических применений [194, 195, 196]. Современные исследования демонстрируют успешное применение колы для синтеза азот-содержащих микромезопористых структур, пористых углеродных адсорбентов диоксида углерода [196] и графит-карбонитридных нанолитов для фотокатализа [197].

Структура и химический состав носителя оказывают ключевое влияние на активность катализаторов. Высокая удельная площадь поверхности и контролируемое гетероатомное допирование определяют эффективность нанесенных металлических катализаторов. Актуальной задачей остается выявление относительного вклада физических и химических модификаций в каталитическую активность.

Для сравнения вкладов этих факторов было проведено сравнение катализаторов с подложками, полученными из двух типов предшественников с различными удельными площадями поверхности.

Коммерчески доступная кола бывает двух основных типов, различающихся по составу: обычная кола, содержащая сахар в качестве подсластителя, и диетическая кола, в которой сахар заменен синтетическими подсластителями. Обычная кола представляет собой многокомпонентную систему, содержащую фосфорную кислоту, сахарозу, кофеин, ароматизирующие добавки и органические красители. Органические красители в составе напитка, наряду с углеродом, содержат гетероатомы азота и серы. Типичный элементный состав 100 мл образца включает 10,6 г сахара, 17,2 мг фосфора и 12,7 мг натрия.

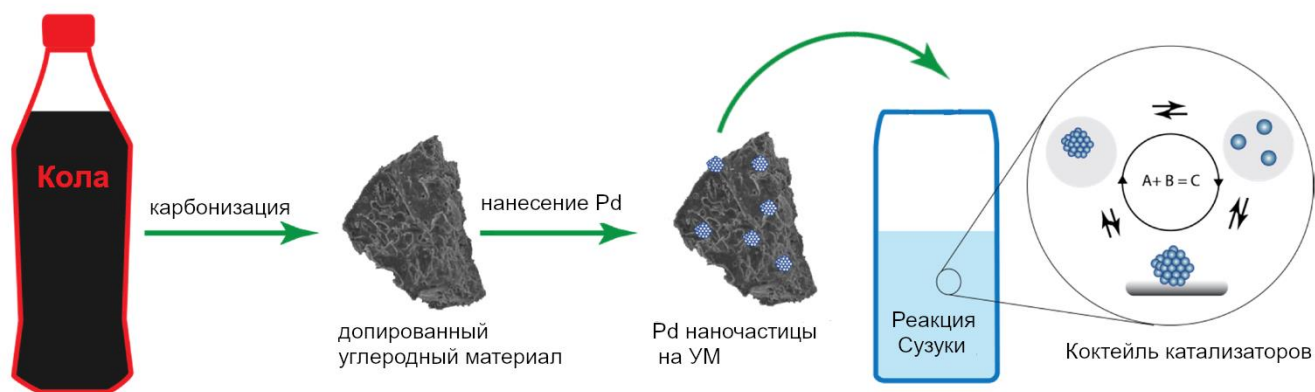


Рисунок 15. Схема приготовления нанесенного Pd-катализатора с подложкой, полученной из колы, а также применение катализатора в реакции кросс-сочетания и формирования коктейля катализаторов в реакционной смеси этанол/вода.

Методика приготовления углеродных материалов (Рисунок 15) включала предварительное удаление воды из коммерческого напитка. В зависимости от степени обезвоживания использовали два типа прекурсоров: полностью обезвоженный коричневый порошок, полученный вакуумной сушкой, и вязкая "карамель" с остаточным содержанием влаги.

Пиролиз полученных прекурсоров в атмосфере аргона привёл к различным результатам. В случае порошкообразного прекурсора полученный материал (СМ1) представлял собой твердое вещество с хрупкой гладкой поверхностью (0,5 г из 150 мл). Карбонизация вязкой "карамели" в тех же условиях приводила к образованию хрупкой пенообразной структуры, состоящей из тонких чешуек (СМ2).

Наличие в составе диетической колы, помимо фосфорной кислоты, цитрата натрия, цикламата натрия, аспартама, ацесульфама калия и кофеина позволило синтезировать углеродные материалы с совместным легированием фосфором, серой и азотом. После упаривания 1,5 л напитка до 2,5 г вязкой жидкости проводили пиролиз при 600°C, получая более 1 г материала (ZM).

Для увеличения удельной поверхности материалы измельчали в шаровой мельнице [198] с последующей промывкой водой и соляной кислотой для удаления примесей.

В результате, были получены шесть углеродных материалов, различающиеся типом допирования и измельчением (см. Таблица 5)

Таблица 5. Список полученных образцов углеродных материалов и их обозначение.

Название образца	Источник получения	Способ приготовления	Постобработка
CM1	Обычная кола	Карбонизация твердого остатка	-
BM-CM1	Обычная кола	Карбонизация твердого остатка	Измельчение в шаровой мельнице
CM2	Обычная кола	Карбонизация вязкого остатка	-
BM-CM2	Обычная кола	Карбонизация вязкого остатка	Измельчение в шаровой мельнице
ZM	Диетическая кола	Карбонизация вязкого остатка	-
BM-ZM	Диетическая кола	Карбонизация вязкого остатка	Измельчение в шаровой мельнице

3.2.2 Характеризация допированных углеродных материалов

Полученные углеродные материалы были охарактеризованы методом БЭТ на основе изотерм адсорбции азота для получения данных о структурных свойствах образцов. Образцы из классической колы — CM1 и CM2 демонстрировали высокую удельную поверхность составившие 289 м²/г и 332 м²/г соответственно. Удельная поверхность материала из колы без сахара (ZM) составляла всего 3,4 м²/г (Таблица 6).

Измельчение в шаровой мельнице, как и ожидалось, увеличило удельную площадь поверхности. Для материала BM-CM1 она составила 319 м²/г. Аналогично для материала BM-CM2 она увеличилась до 459 м²/г. Более заметное изменение удельной поверхности наблюдалось для образца ZM, площадь поверхности которого увеличилась с 3,4 м²/г до 232 м²/г (Таблица 6).

Таблица 6. Характеризация углеродных материалов

Название образца	S _{уд} , м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Содержание элементов по данным ЭДС, мас.%			
			C	O	P	S
CM1	289	0,135	90,8	8,5	0,6	0
BM-CM1	319	0,119	90,1	9,1	0,3	0
CM2	332	0,128	95,0	4,3	0,4	0
BM-CM2	459	0,181	91,5	8,0	0,5	0
ZM	3,4	0	81,7	7,9	5,2	1,5
BM-ZM	232	0,057	73,6	12,6	5,6	1,5
Pd/Ском	1157	0,422	95,4	3,9	0	0

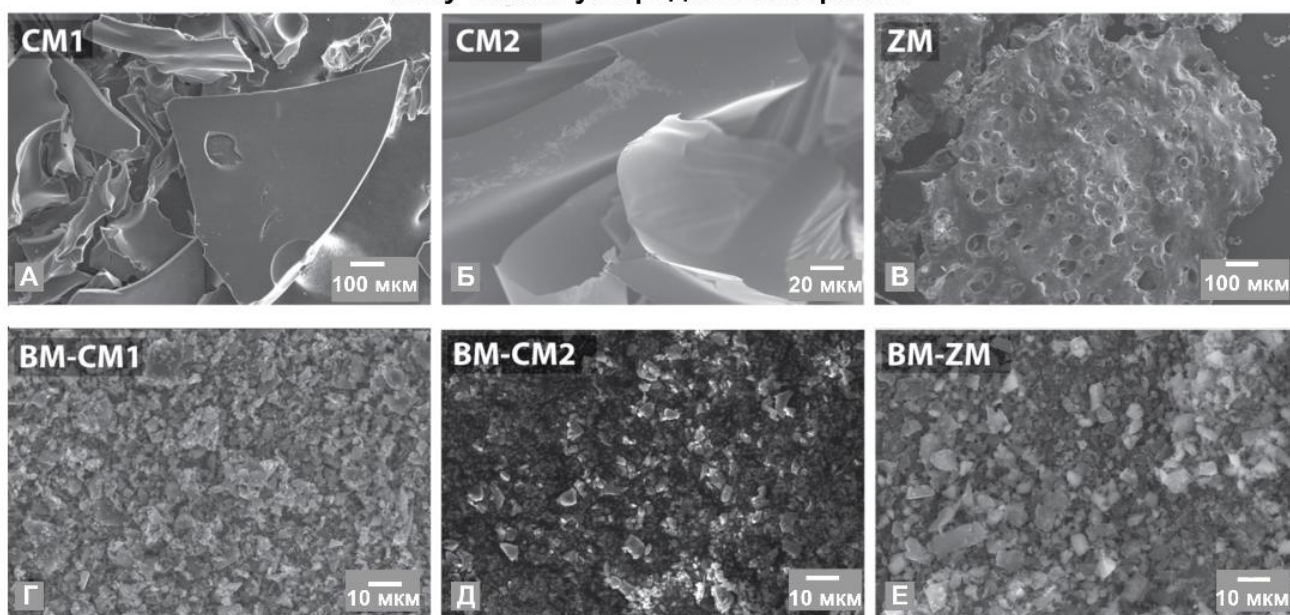
Морфология поверхности и элементный состав, полученных материалов, изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС; Таблица 6) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС; Таблица 7).

Таблица 7. РФЭС характеристика углеродных материалов

Название образца	Содержание элементов, ат. %				
	С	О	Р	N	S
СМ1	88,45	8,99	0,18	0,17	0
ВМ-СМ1	87,20	10,22	0,11	0,82	0
СМ2	94,03	5,67	0,15	0,16	0
ВМ-СМ2	88,79	10,74	0,15	0,31	0
ZM	63,75	21,31	4,42	5,41	1,84
ВМ-ZM	71,83	18,09	2,70	4,11	1,02

Наблюдались выраженные различия в морфологии материалов как на макро-, так и на микроуровне. СМ1 представлял собой угловатые частицы размером 10–500 мкм с относительно гладкой поверхностью (Рисунок 16А). В отличие от него, материал СМ2 состоял из крупных (свыше 100 мкм) тонких чешуек толщиной менее 1 мкм (Рисунок 16Б).

Полученные углеродные материалы



Pd/углеродный материал

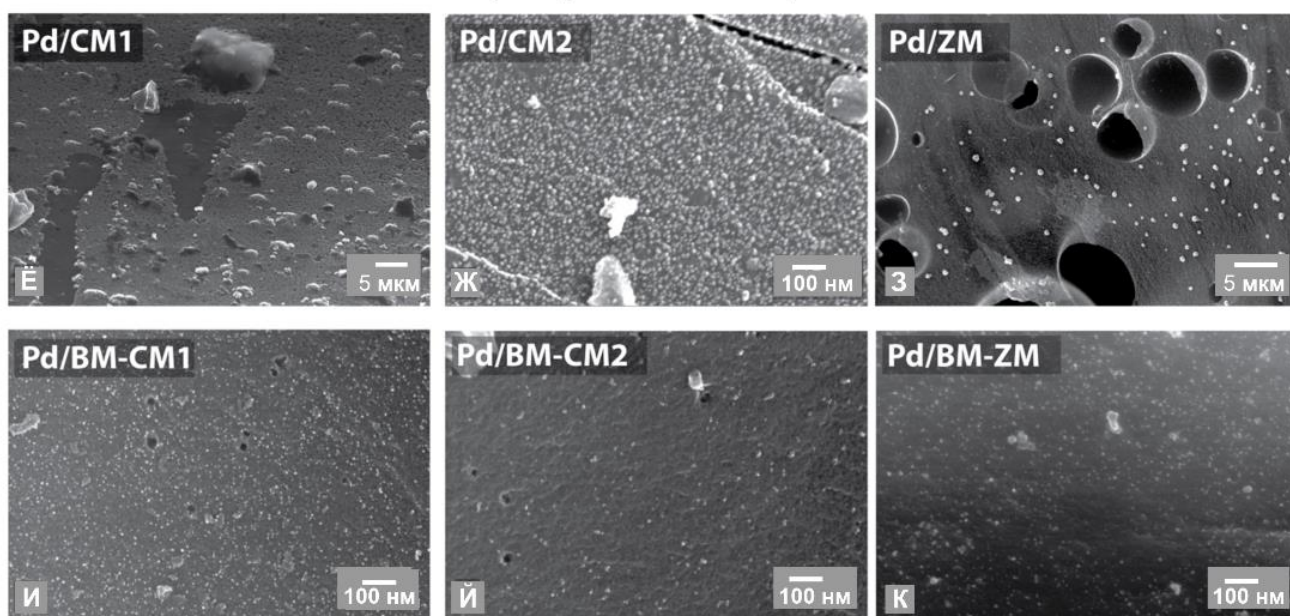


Рисунок 16. СЭМ изображения полученных углеродных материалов (А–В), углеродных материалов после измельчения в шаровой мельнице (Г–Е) и нанесенных наночастиц палладия на соответствующие углеродные материалы (Ё–К).

Элементный анализ показал содержание кислорода 4–10 мас.% в углеродных материалах CM1 и CM2. Концентрация фосфора составила 0,3–0,6 мас.%, что превышает расчетное значение для исходного напитка вследствие концентрирования при удалении летучих продуктов карбонизации (H_2O , CO_2).

Метод ИК-Фурье-спектроскопии выявил характерные полосы поглощения: широкую полосу при 3450 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям О–Н гидроксильных групп на поверхности углеродного материала, и сигнал при 1635 см^{-1} , который может быть отнесен к колебаниям карбонильных групп С=О. Кроме того, в спектрах наблюдались пики при 1290 , 1130 , 1080 и 580 см^{-1} , характерные для валентных колебаний фосфатных групп (Р=О и Р–О) [199–201]. Наличие карбонизированного гидроксиапатита подтверждалось полосой при 1460 см^{-1} , соответствующей ν_3 колебаниям С–О связей [202].

Метод РФЭС подтвердил наличие фосфора с энергией связывания $133,0\text{ эВ}$, соответствующей фосфатным группам, в концентрациях $0,18\text{ ат.}\%$ для СМ1 и $0,15\text{ ат.}\%$ для СМ2. Также был детектирован азот с содержанием $0,17\%$ (СМ1) и $0,16\%$ (СМ2), не наблюдавшийся в спектрах ЭДС. Низкая интенсивность сигналов азота ($<1\%$) не позволила провести точную корреляцию с литературными данными. При этом ни РФЭС, ни ЭДС не зафиксировали присутствия серы в исследованных образцах.

Материал ZM, синтезированный из колы без сахара, состоял из крупных пористых частиц (до 1 мм) с размером пор $0,1\text{--}1\text{ мкм}$ (Рисунок 16В). Согласно данным ЭДС, образец характеризовался повышенным содержанием фосфора ($5\text{--}6\text{ мас.}\%$) и серы ($1,5\text{ мас.}\%$). Концентрация азота в материалах из данной колы существенно превышала значения для материалов из обычной.

Данные РФЭС-анализа свидетельствуют о включении азота в структуру углеродного каркаса образцов, синтезированных из диетической колы. Анализ спектральных данных позволил идентифицировать два преобладающих типа азотсодержащих функциональных групп: пиридиновый азот с энергией связи $398,8\text{ эВ}$, соответствующий sp^2 -гибридизованным атомам в ароматических шестичленных циклах, и пиррольный азот с сигналом при $400,6\text{ эВ}$, характерный для пятичленных гетероциклических структур [203]. Остальные сигналы подтверждают уже существующие сигналы; например, пик при $402,8\text{ эВ}$ относился к атому N оксида пиридина в образце ZM.

Пики спектров РФЭС в диапазоне 132–136 эВ относились к фосфатным группам, а пики в диапазоне 162–166 эВ относились к краевым фрагментам серы C–S–C [204]. Подсластители, присутствующие в виде солей, скорее всего, были источниками калия и натрия в образце. После отделения их с помощью кипячения, сигналы Na и K уменьшились до значения 1–3%.

Обработка в шаровой мельнице привела к значительным изменениям морфологии материалов CM1, CM2 и ZM. После измельчения образцы приобрели чешуйчатую структуру с размером частиц от сотен нанометров до нескольких микрометров (Рисунок 16Г–Е). РФЭС-анализ показал увеличение содержания азота в материалах из обычной колы: для CM1 концентрация возросла с 0,17 до 0,82 ат.%, для CM2 — с 0,16 до 0,31 ат.%. В то же время для образца ZM, полученного из колы без сахара, отмечено незначительное снижение содержания азота с 5,41 до 4,11 ат.% после измельчения (Таблица 7).

В результате синтеза были получены углеродные материалы CM1 и CM2 с фосфатными группами, внедрёнными в углеродную матрицу (Таблица 5). Несмотря на низкое содержание фосфора, обусловленное высокой концентрацией сахара в исходной коле, данные материалы продемонстрировали перспективность в качестве носителей для катализаторов. Особый интерес представляет материал ZM, характеризующийся повышенным содержанием фосфора, серы и азота. Совместное присутствие гетероатомов может способствовать эффективному закреплению наночастиц палладия, что оказывает непосредственное влияние на каталитическую активность и рециклируемость системы.

3.2.3 Приготовление катализаторов с допированными подложками

Наночастицы палладия были нанесены по ранее описанной методике с использованием комплекса $\text{Pd}_2\text{dba}_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в хлороформе [161]. В случае материала CM1 при нанесении 1 мас.% палладия образовывался сплошной слой металла (Рисунок 16Ё). Оптимальное распределение наночастиц палладия со средним диаметром 9 нм было достигнуто при уменьшении загрузки до 0,1 мас.% (Pd/CM1). Напротив,

для измельченных материалов равномерное распределение наночастиц сохранялось даже при содержании палладия 1 мас.% (Рисунок 17И–К), при этом средний размер частиц уменьшился до 5 нм (Рисунок 17И). В качестве рабочей концентрации для дальнейшего исследования катализаторов была выбрана нагрузка 1 мас.% палладия, за исключением материала СМ1.

Аналогичное нанесение было проведено для образцов СМ2 (Рисунок 17Ж) и ВМ-СМ2 (Рисунок 17Й). Благодаря более высокой удельной поверхности, чем у СМ1, наночастицы на необработанном СМ2 не образовывали сплошного слоя. Размер частиц на исходном материале был больше, чем на образцах, обработанных в шаровой мельнице: 9 нм для Pd/СМ2 и 5 нм для Pd/ВМ-СМ2.

После нанесения на образце ZM наблюдалось два типа частиц: мелкие со средним диаметром 6 нм и крупные диаметром около 50 нм (Рисунок 17З). На одну крупную наночастицу приходилось 375 малых наночастиц. В случае измельченного материала ВМ-ZM наблюдались только мелкие частицы с средним диаметром 6 нм (Рисунок 17К).

Все обработанные в шаровой мельнице образцы демонстрировали равномерное поверхностное распределение наночастиц без признаков агломерации.

3.2.4 Активность катализаторов в реакциях Сузуки — Мияуры и Мизороки — Хека

В дальнейшем была изучена каталитическая активность полученных катализаторов в реакциях Сузуки — Мияуры и Мизороки — Хека. Все катализаторы показали хорошую активность, за исключением Pd/СМ1, который продемонстрировал наименьшую эффективность даже в реакции с п-иоданизолом. Низкая активность, вероятно, была обусловлена уменьшенным содержанием палладия (0,1 мас.%).

Несмотря на наличие мелких частиц и увеличение загрузки палладия до 1 мол.%, конверсия в течение 3 часов составляла менее 14%. Однако при использовании ак-

тивного п-иоднитробензола конверсия достигала 100%, а с п-бромнитробензолом — 99% за 1 час. При повторном использовании катализатора конверсия сохранялась на уровне 95%.

Сравнительную активность катализаторов оценивали в реакции фенилбороновой кислоты с арилбромидами различной электронной природы — активированным п-бромнитробензолом и деактивированным п-броманизолом (Схема 2, 3; Таблица 8). В случае активированного субстрата полная конверсия достигалась на всех катализаторах, кроме Pd/CM2. При использовании деактивированного арилбромида четко проявились различия в каталитическом поведении: системы на измельченных носителях превосходили по активности катализаторы на необработанных материалах. Особый интерес представляет сравнение катализаторов Pd/ZM и Pd/BM-ZM: несмотря на меньший размер наночастиц в Pd/ZM, его активность оказалась существенно ниже, чем у Pd/BM-ZM, где средний размер частиц был несколько больше. Это наблюдение свидетельствует о комплексном влиянии морфологии носителя на каталитические свойства, не сводящемся исключительно к дисперсности металлической фазы.

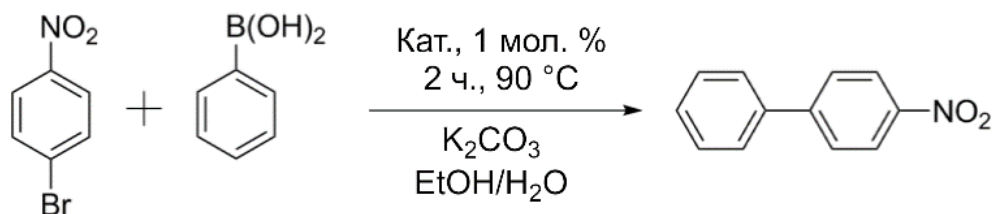


Схема 2. Реакция Сузуки — Мияуры 1: п-бромнитробензол и фенилбороновая кислота.

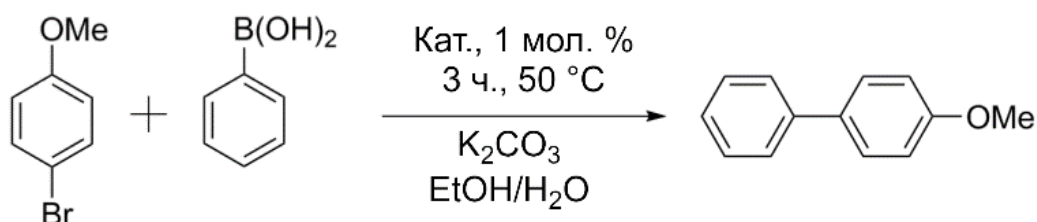


Схема 3. Реакция Сузуки — Мияуры 2: п-броманизола и фенилбороновая кислота.

Таблица 8. Конверсии п-нитробифенила и п-метоксибифенила в реакциях Сузуки — Мияуры в присутствии приготовленных катализаторов.

Катализатор	Pd/B M-CM1	Pd/C M2	Pd/B M-CM2	Pd/Z M	Pd/B M-ZM	Pd/C _{ком}
Конверсия ^а , % (Реакция 1)	100	72	100	100	100	100
Конверсия ^а , % (Реакция 2)	14 ^б	7	33	69	91	69

а — ЯМР конверсия; селективность выше 95%; б — реакция проводилась при 90°C

Наиболее значимым результатом является существенно более высокая активность катализаторов на углеродных носителях, синтезированных из диетической колы (Pd/ZM и Pd/BM-ZM), по сравнению с системами на носителях из обычной колы (Pd/BM-CM1 и Pd/BM-CM2). Это преимущество сохранялось, несмотря на более низкую удельную поверхность и больший размер частиц палладия в случае Pd/ZM и Pd/BM-ZM. Примечательно, что катализатор Pd/BM-ZM превзошел по активности коммерческий аналог Pd/C_{ком} с удельной поверхностью носителя 1157 м²/г и средним размером частиц палладия 3 нм. Полученные данные убедительно свидетельствуют, что повышенное содержание гетероатомов (фосфора, азота и серы) в материалах из диетической колы играет ключевую роль в улучшении каталитических свойств, компенсируя менее благоприятные текстурные характеристики и меньшую дисперсность металлической фазы.

Синтезированные палладиевые катализаторы на углеродных носителях проявили значительную активность в реакции Мизороки — Хека, проведенной в жестких условиях (140°C, ДМФА) при низкой загрузке всех катализаторов в 0,1 мол.%. Максимальная конверсия 65% была достигнута с катализатором Pd/BM-ZM, тогда

как для Pd/BM-CM2 этот показатель составил 17%. Катализаторы на необработанных носителях показали существенно более низкую активность: конверсия для Pd/ZM не превысила 10%, а для Pd/CM2 составила всего 2%. Важно отметить, что катализатор Pd/BM-ZM продемонстрировал активность, сопоставимую с коммерческим аналогом Pd/C_{ком} (Схема 4, Таблица 9). Эти результаты подчеркивают критическую важность увеличения удельной поверхности носителей и наличия гетероатомов в углеродной матрице для обеспечения высокой каталитической активности в реакции Мизороки — Хека.

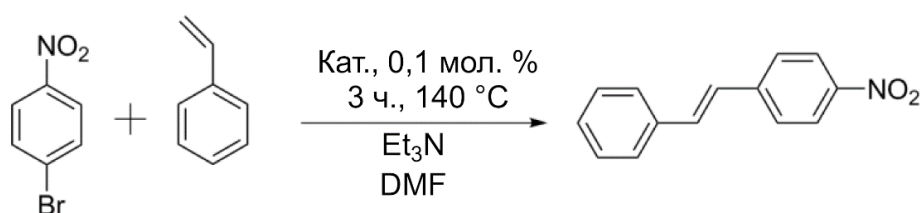


Схема 4. Реакция Мизороки — Хека.

Таблица 9. Конверсии (Е)-нитrostильбена в реакции Мизороки-Хека в присутствии приготовленных катализаторов

Катализатор	Pd/CM2	Pd/BM-CM2	Pd/ZM	Pd/BM-ZM	Pd/C _{ком}
Конверсия ^а , %	2	17	10	65	67

^аЯМР конверсия; селективность выше 95%.

3.2.5 Свойства носителя, определяющие активность катализатора

Активность гетерогенного катализатора определяется совокупностью факторов, главным из которых является размер металлических наночастиц. Этот параметр, в свою очередь, зависит от удельной поверхности и морфологии носителя, а также от распределения дефектов структуры и легирующих гетероатомов [205]. Высокая удельная поверхность способствует увеличению дисперсности металлической фазы, в то время как дефекты и гетероатомы влияют на прочность металл-носи-

тельного взаимодействия и вызывают электронные эффекты, влияющие на поведение активных центров. Однако следует учитывать, что чрезмерное развитие микропористой структуры может приводить к снижению каталитической активности вследствие ограничений массопереноса [206, 207].

Согласно результатам исследования, удельная поверхность носителя не является однозначным фактором, определяющим размер нанесенных наночастиц. Показательным примером служат носители ВМ-СМ2 (459 м²/г) и ВМ-СМ1 (319 м²/г), на которых формируются наночастицы палладия одинакового размера (5 нм). Более значимым параметром, как показывают данные Таблицы 7, является размер частиц самого углеродного носителя.

Это подтверждается сравнением характеристик носителей до и после механообработки: СМ1 (частицы 10–500 мкм, удельная поверхность 289 м²/г) и ВМ-СМ1 (частицы менее 10 мкм, удельная поверхность 319 м²/г) демонстрируют близкие значения удельной поверхности при принципиальном различии в дисперсности. Объяснением этому может служить то, что высокая удельная поверхность часто обусловлена наличием микропор, недоступных для эффективного осаждения палладия. В отличие от них, базальная поверхность крупных углеродных частиц обеспечивает более благоприятные условия для массопереноса и формирования наночастиц металла.

Проведенное сравнение носителей ВМ-СМ1 и СМ2 демонстрирует отсутствие прямой корреляции между текстурными характеристиками (удельной поверхностью и микропористостью) и размером формирующихся наночастиц металла. Несмотря на схожие параметры пористости, средний размер наночастиц палладия на СМ2 составил 9 нм против 5 нм на ВМ-СМ1, что объясняется отсутствием механической обработки СМ2 и его исходной крупночастичной структурой. Соответственно, катализатор Pd/СМ2 показал одну из наиболее низких активностей.

Полученные результаты также указывают на отсутствие однозначной связи между размером металлических наночастиц и каталитической активностью. Катализаторы Pd/BM-СМ1 и Pd/BM-СМ2, имея сходный размер наночастиц, существенно различались по активности. Примечательно, что более высокая микропористость BM-СМ2, традиционно считающаяся негативным фактором для каталитической активности, не повлияла отрицательно на каталитические свойства материала.

Яркой иллюстрацией отсутствия прямой корреляции между средним размером наночастиц и каталитической активностью служит сравнение систем Pd/ZM и Pd/BM-ZM. Хотя средний диаметр наночастиц в обоих катализаторах составлял 6 нм, активность Pd/BM-ZM была существенно выше. Данный парадокс объясняется полимодальным распределением частиц в Pd/ZM, где наряду с основной фракцией присутствовали единичные крупные агломераты размером ~50 нм. Несмотря на их малое количество, вклад в общий объем металла был значительным: разница в диаметре частиц в 10 раз (5 нм против 50 нм) соответствует 1000-кратному увеличению объема (65 нм^3 против $65\,417 \text{ нм}^3$). Таким образом, наличие даже небольшой доли крупных частиц приводит к дезактивации значительной части палладия и выведения его из каталитического процесса, что наиболее вероятно объясняет наблюдаемое различие в активности.

Каталитические системы на основе носителей ZM и BM-ZM, характеризующихся высоким содержанием гетероатомов, продемонстрировали существенно более высокую активность по сравнению с катализаторами на носителях серий СМ1 и СМ2. Показательно, что Pd/ZM, несмотря на отсутствие измельчения и низкую удельную поверхность носителя, проявлял сопоставимую, а в ряде случаев и превосходящую активность относительно Pd/BM-СМ2. Первоначально наблюдаемый эффект можно было бы объяснить отсутствием микропор в ZM, благоприятствующим доступности активных центров. Однако высокая эффективность BM-ZM, обладающего развитой микропористой структурой, указывает на более сложный ха-

рактер влияния текстурных параметров. Это позволяет предположить, что ключевую роль в увеличенной каталитической активности играет именно химический состав носителя, в частности, действие допирования, которое может компенсировать потенциально негативное влияние микропор на массоперенос.

Катализатор на носителе BM-ZM продемонстрировал исключительно высокую активность, несмотря на наименьший объем микропор ($0,057 \text{ см}^3/\text{г}$) — вдвое меньший, чем у BM-CM1 ($0,119 \text{ см}^3/\text{г}$), и в 7,4 раза меньший, чем у коммерческого Pd/C_{ком} ($0,422 \text{ см}^3/\text{г}$). При этом BM-ZM характеризовался меньшей удельной поверхностью и несколько большим размером наночастиц палладия по сравнению с другими катализаторами (Таблица 6). Столь значительная эффективность BM-ZM в каталитической активности позволяет исключить определяющий вклад микропористой структуры в эффективность катализаторов на углеродных носителях серии ZM. Полученные данные убедительно свидетельствуют, что гетероатомное легирование (фосфор, азот, сера) вносит как минимум сопоставимый, а вероятно - и преобладающий вклад в каталитическую активность по сравнению с текстурными характеристиками углеродных субстратов.

3.2.6 Многократное использование катализаторов

Исследование возможности повторного использования катализаторов Pd/BM-CM2 и Pd/BM-ZM проводили в модельной реакции п-броманизола с фенилбороновой кислотой. Реакцию целенаправленно проводили при пониженной температуре $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для демонстрации максимальных различий между катализаторами, так как при жёстких условиях или активированных субстратах даже низкоактивные катализаторы могут показывать высокие конверсии.

Во втором использовании катализатора Pd/BM-ZM конверсия снизилась с 91% до 53% и до 23% в третьем. Для катализатора Pd/ZM наблюдалась почти полная потеря активности после первого прогона, во втором и третьем конверсии состав-

ляли около 3% и 6% соответственно. При использовании коммерческого катализатора конверсия снизилась с 69% до 65% во втором прогоне и до 63% в третьем (Рисунок 17).

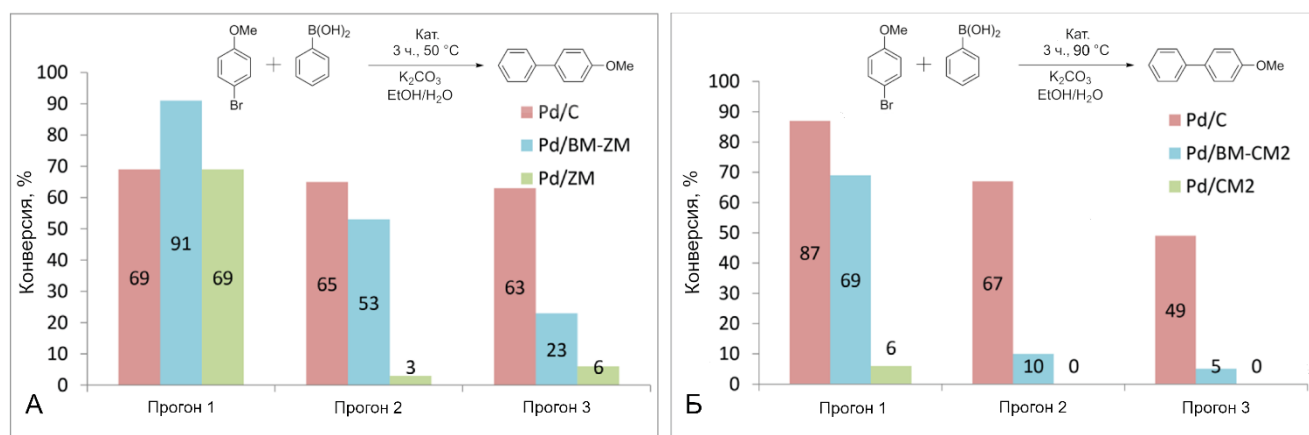


Рисунок 17. Конверсии продуктов реакции при многократном использовании нанесенных палладиевых катализаторов. Схемы реакций и гистограммы конверсий: для коммерческого катализатора Pd/C, Pd/ZM, Pd/BM-ZM (А) и Pd/CM2, Pd/BM-CM2 (Б).

Повторное использование катализаторов Pd/BM-CM2 и Pd/CM2 также показало быстрое снижение активности. Конверсия снизилась с 69% до 10% при втором прогоне катализатора Pd/BM-CM2, а при следующем достигла лишь 5%. При повторном использовании катализатора Pd/CM2 образование продукта не наблюдалось (Рисунок 17Б).

После трех циклов использования катализаторы Pd/ZM и Pd/BM-ZM были исследованы с помощью СЭМ. В случае Pd/ZM наблюдалось образование крупных (более 100 нм) агломератов наночастиц палладия неправильной формы, а также участков поверхности носителя без наночастиц. При этом сохранилось небольшое количество мелких наночастиц (со средним размером 6,1 нм), в то время как ранее наблюдаемые крупные наночастицы (со средним размером 50 нм) практически полностью исчезли. ЭДС картирование показало неравномерное распределение палладия в этом образце.

Для катализатора Pd/ВМ-ZМ зафиксировано незначительное увеличение среднего диаметра наночастиц с 6,4 до 7,3 нм, что находится в пределах статистической погрешности измерений. Вероятно, снижение активности было связано с вымыванием самых маленьких, высокоактивных частиц с поверхности углеродного носителя, не детектируемых используемым прибором.

Появление крупных агломератов на поверхности Pd/ZМ указывает на динамические процессы с переносом значительной массы палладия в раствор с последующим переосаждением на поверхность носителя.

Проведенные эксперименты показали, что введение фосфора и серы в углеродную матрицу не предотвратило вымывание палладия и не обеспечило стабильность каталитических свойств при многократном использовании. Более высокая эффективность коммерческого аналога, по-видимому, связана с превосходящими текстурными характеристиками носителя и большей дисперсностью металлической фазы.

Существенным достижением работы является демонстрация того, что обработка в шаровой мельнице позволяет не только увеличить активность, но и улучшить рециклируемость без изменения химического состава материалов.

Полученные результаты свидетельствуют о комплексном влиянии структурных особенностей носителя и гетероатомного легирования на каталитические свойства. Можно заключить, что механическая обработка углеродных материалов представляет собой эффективный способ целенаправленного модифицирования их функциональных характеристик. Для создания эффективного катализатора требуется комбинация морфологической и химической модификации носителя. Полученные экспериментальные свидетельства, что эффект от допирования носителя гетероатомами даже на уровне нескольких атомных процентов может позволить катализатору достичь активности, сравнимой и даже превышающей активность аналогичного катализатора на носителе с на порядок большей удельной поверхностью.

3.3 Применение методов машинного обучения для характеристики катализаторов

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

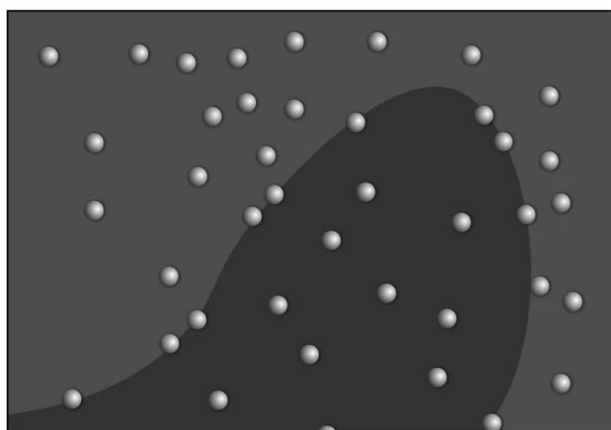
3.3.1 Создание базы данных микрофотографий

Упорядоченная самоорганизация металлических наночастиц на поверхностях, инициированная специфическими взаимодействиями, была описана для целого ряда наноматериалов [208]. Однако создание репрезентативных наборов данных затруднено из-за сложности получения стабильных образцов с контролируемой структурой. В нашей лаборатории была разработана специальная процедура для получения стабильных материалов с упорядоченной организацией наночастиц с использованием легкодоступных реагентов [65]. Оптимизированная версия этого процесса позволила создать набор данных, описанный в данном исследовании. Полученные экспериментально микроскопические изображения четко показывают упорядочение металлических наночастиц и образование узоров (Рисунок 18)

Нами были созданы два набора СЭМ-изображений с иммобилизованных на углеродной подложке наночастицами палладия.

Первый набор состоит из 750 изображений наноматериалов с упорядоченным распределением наночастиц на углеродной поверхности, формирующие геометрические узоры (см. Рисунок 18А — схематическое представление, Рисунок 19 — реальное изображение). На представленных изображениях наблюдаются различные типы структурной организации, в частности линии, их пересечения, сетчатые структуры, эллипсы, кольца и другие элементы. Каждая микрофотография содержит приблизительно 500–5000 наночастиц. Суммарно представленный массив данных характеризует более 1 миллиона наночастиц.

а) Хаотичное распределение



Частицы Упорядочивание Паттерн



б) Упорядоченное распределение



Частицы Упорядочивание Паттерн



Рисунок 18. Схематичные изображения: а) хаотичного распределения; б) упорядоченного распределения наночастиц на поверхности.

Набор данных отражает трехуровневую структурную организацию: отдельные наночастицы и их группы, упорядоченные структуры и узоры. Иерархический масштаб исследуемых объектов охватывает диапазон от 1 нм до ~100 мкм. Охватывая пять порядков величины, набор данных устанавливает корреляцию между нано- и микромасштабными явлениями, предоставляя уникальную возможность визуализации эффектов упорядочивания в гетерогенных системах.

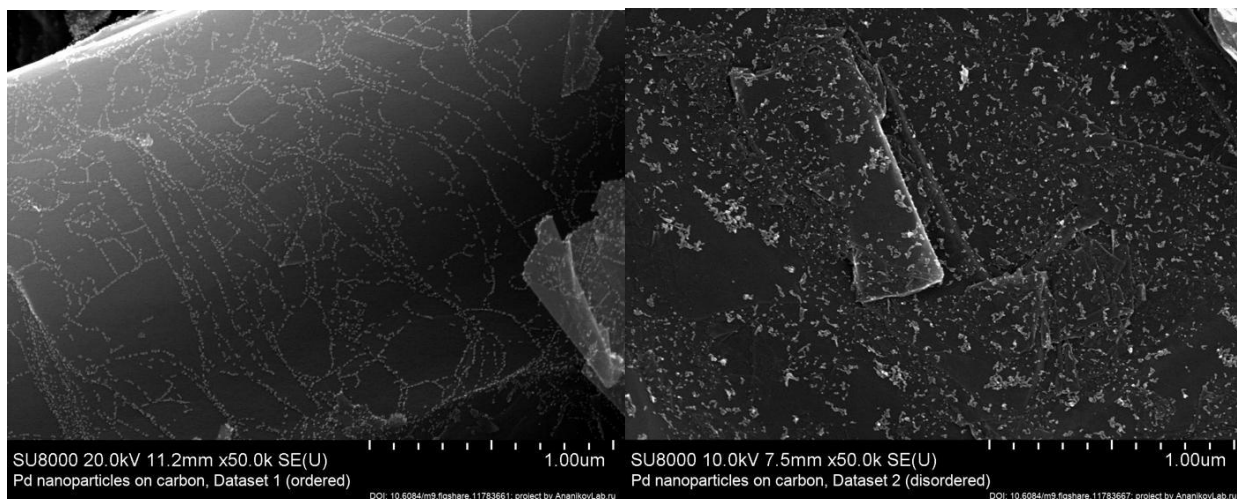


Рисунок 19. Примеры СЭМ-изображений (упорядоченное расположение наночастиц — слева; неупорядоченное — справа).

Второй набор данных состоит из 250 изображений наноматериалов с неупорядоченным (хаотичным) распределением наночастиц палладия (см. Рисунок 18Б — модель, Рисунок 19 — реальное изображение). При сравнении изображений из обоих наборов можно заметить значительные различия в их структурной организации. Так как хаотичное распределение является более часто встречаемым в каталитической практике, второй набор данных состоит из меньшего количества изображений. Сформированный массив данных предназначен для проведения сравнительного анализа и может быть использован в качестве основы для разработки алгоритмов машинного обучения. Для обеспечения репрезентативности сравнительных исследований все изображения в обоих наборах были получены с идентичными параметрами электронной микроскопии.

Для различных углеродных материалов характерна неодинаковая степень упорядоченности распределения поверхностных частиц. Вероятностная природа процесса осаждения обуславливает статистические отклонения от ожидаемого расположения, в связи с чем абсолютно упорядоченные системы представляют теоретическую идеализацию, тогда как практическую ценность имеют образцы с преимущественно упорядоченной организацией.

Отдельного обсуждения заслуживают причины образования упорядоченных структур [65, 209]. Поверхность углеродного материала представляет собой совокупность графеновых слоёв с неоднородным распределением реакционной способности. В частности, исследованный образец графита характеризуется небольшим количеством высокоактивных участков и менее реакционноспособной остальной поверхностью.

Наблюдается селективное связывание металлических наночастиц областями высокой реакционной способности углеродной поверхности, что объясняется их повышенной энергией адсорбции. Локализация таких участков определяется особенностями формирования поверхности или наличием дефектов, а их пространственное положение приводит к эффекту упорядочения наночастиц. Формируемые узоры коррелируют со специфическими структурными особенностями, связанные с положениями/границами/дефектами отдельных графеновых слоев. Следовательно, прикреплённые наночастицы выполняют функцию контрастирующих маркеров, визуализируя как области химической активности, так и тонкие структурные особенности углеродного материала, не обнаруживаемые другими методами.

С позиций электронной структуры, процесс иммобилизации наночастиц палладия на углеродной подложке определяется особенностями зарядовой делокализации. Энергетический барьер сорбции существенно зависит от локального распределения плотности, что обуславливает избирательный характер прикрепления.

Пространственная неоднородность поверхностного потенциала находит прямое отражение в характере распределения наночастиц, формируя неравномерность распределения. Области с аномальными значениями зарядовой плотности, традиционно обозначаемые как «дефекты», являются предпочтительными зонами для прикрепления и стабилизации металлических наночастиц.

Для дифференциации типов дефектов необходим комплексный анализ низлежащего слоя. Характерным примером служат края графеновых слоёв, формирующие

перепады высот (топографические ступени), которые создают выраженный контраст при регистрации в режиме вторичных электронов. Последовательности таких ступеней образуют каскады параллельных линий, служащие видимым признаком.

Вариации интенсивности сигнала предоставляют ценную информацию для идентификации складок углеродных слоёв. Границы зёрен проявляются в виде замкнутых микрометровых контуров, в то время как изолированные окружности, вероятно, являются результатом окисления точечных дефектов, которые также обуславливают присутствие одиночных наночастиц [210, 211]. Слипание множества частиц в локальных областях приводит к образованию агломератов, что отражает кинетические особенности процесса сорбции.

3.3.2 Идентификация дефектов на поверхности подложек

Как уже описано ранее, для характеристики поверхности углеродного материала необходимо рассматривать дефектность поверхности, так как она определяет его многие физические и химические свойства. Отдельные типы дефектов поддаются визуализации методами электронной микроскопии и могут быть отслежены в ходе химических превращений [212, 213, 214, 215]. Однако ключевая сложность состоит в обеспечении достаточного контраста при исследовании поверхности, состоящей из одинаковых элементов.

Проблема в том, что многие типы дефектов являются «скрытыми», то есть не обнаруживаются при стандартном анализе рутинными методами. Эти дефекты могут оставаться «невидимыми» до тех пор, пока материал не будет применён в конкретных условиях, где проявляются различия в химической активности дефектных участков (зоны дефектов, как правило, демонстрируют существенно более высокую реакционную способность по сравнению с гладкими поверхностями) [216]. Поэтому для визуализации «скрытых» дефектов необходимо использовать маркеры. Подходящим вариантом являются металлические наночастицы [65, 217].

Гладкие поверхности демонстрируют случайное расположение металлических наночастиц, поскольку на них отсутствуют предпочтительные области связывания [218]. Теоретическое моделирование с помощью DFT-расчетов (Density Functional Theory) показало, что можно ожидать умеренную энергию связывания для присоединения металлов к недефектным графеновым поверхностям (20–25 ккал/моль) [65]. Энергия связывания значительно увеличивается при появлении дефектных областей. В качестве оценки: на границах зерен сродство к палладию выше (33,5–30,5 ккал/моль), чем на неповрежденном графене; для дефектов Стоуна-Уэльса этот эффект еще более выражен (36–33,5 ккал/моль) [65]. Действительно, если на поверхности присутствуют дефектные области, они будут преимущественно захватывать атомы металла и приводить к формированию паттернов, отражающих геометрию конкретной дефектной области. Прямая взаимосвязь между закреплением частиц и нижележащими дефектными областями была подтверждена экспериментальными методами [65, 219, 220].

Таким образом, появление упорядоченных паттернов на поверхности материала может служить индикатором наличия дефектных областей. Более того, наночастицы подсвечивают химически реакционноспособные области, что невозможно сделать при прямой визуализации без контрастных агентов. Визуальное расположение металлических частиц подчеркивает топографию дефектной области.

Методика нанесения наночастиц отличается простотой и воспроизводимостью. Последующий электронно-микроскопический анализ позволяет получать большое количество изображений, пригодных для автоматизированного анализа (Рисунок 20). Успешная демонстрация формирования упорядоченных паттернов наночастицами на различных материалах [221, 222, 223, 224, 225] доказала универсальность разработанного подхода.

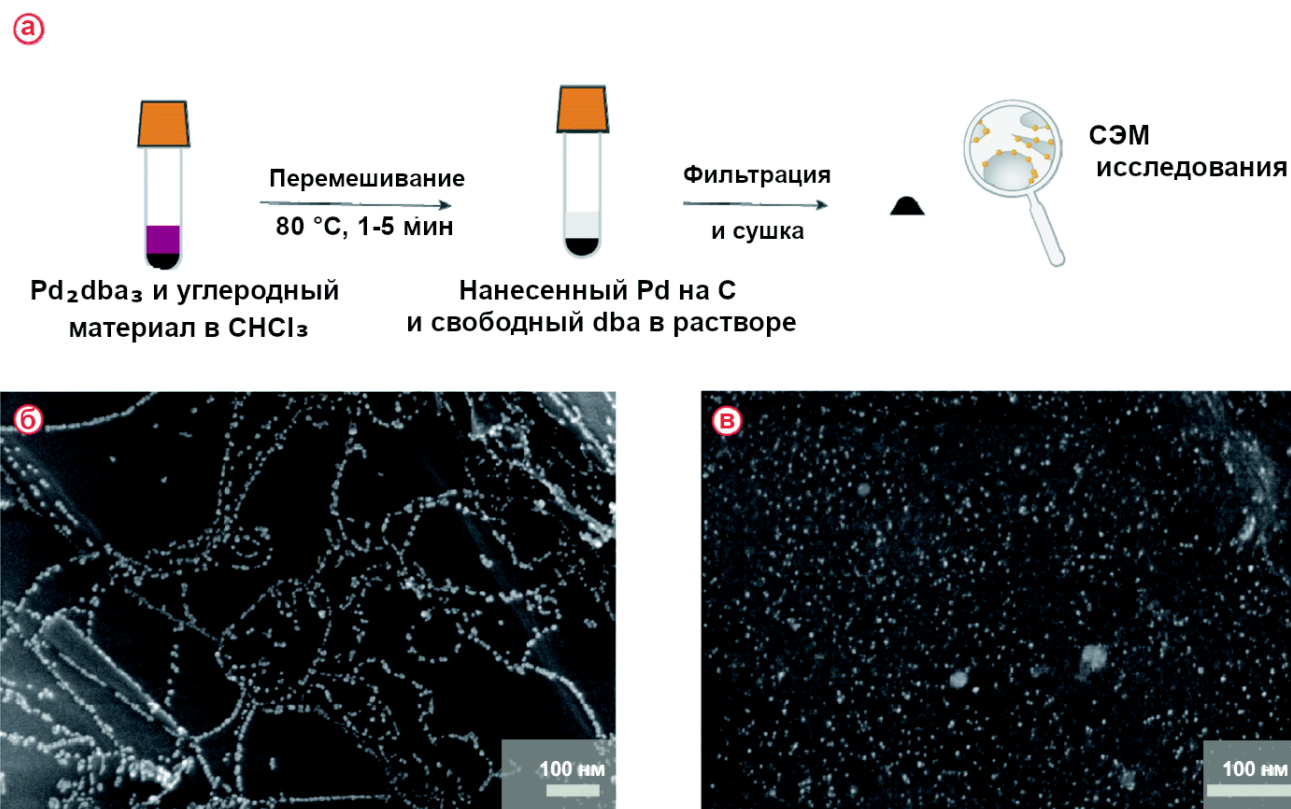


Рисунок 20. (а) Общая схема эксперимента; (б) экспериментальное изображение, демонстрирующее упорядоченное расположение наночастиц; (в) экспериментальное изображение, демонстрирующее неупорядоченное расположение наночастиц.

Проведенный анализ выявил четыре четко дифференцируемых типа дефектов, выявляемых с помощью электронной микроскопии на предварительно маркированной углеродной поверхности: границы листов, границы зёрен, топологические дефекты, точечные дефекты. Для границ листов характерна хорошо видимая контрастная граница. Металлические наночастицы располагаются строго вдоль края листа. Данный край визуализируется как наиболее светлая область изображения. Это свечение возникает из-за нескомпенсированного заряда, образующегося при взаимодействии с электронным пучком. Границы зёрен проявляются в виде упорядоченных рядов наночастиц, формирующих сетчатые паттерны из замкнутых многоугольных контуров, при этом данные дефекты можно визуализировать только с помощью маркирования. Топологические дефекты, представленные изгибами поверхности, характеризуются плавным градиентом яркости, причем наночастицы

преимущественно локализируются на вогнутых участках углеродной поверхности, в то время как выпуклые деформации определяются визуально. Точечные дефекты, соответствующие одиночным частицам, находились на значительном расстоянии от других дефектов и не имели связи с другими паттернами (см. Рисунок 21).

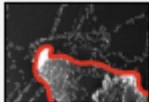
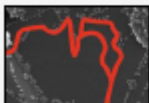
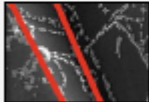
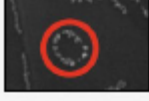
Узоры или отметки	Описание	Частота встречаемости, %
	Границы листов	Обычно наблюдаются как частицы, выстроенные в кривые и линии. Фон может указывать на то, является ли это границей листа или границей зерна.
	Границы зёрен	
	Одиночные частицы	Расположены отдельно от других геометрических узоров, обычно на однородном фоне.
	Изгибы листов	Изгибы можно обнаружить по анализу фона — резкому контрастному переходу от светлого к темному.
	Крупные яркие частицы	Представляют собой либо большие скопления частиц палладия (Pd), либо загрязнения.
	Круги	Частицы, выстроенные в небольшие кольца, отдельно от других частиц и узоров.

Рисунок 21. Типы паттернов и структурных особенностей, присутствующих в Наборе данных 1 («частота встречаемости на изображениях» представляет долю изображений, содержащих особенности указанного типа). Процентные показатели приведены для случайной выборки размером 50 изображений с увеличениями 50 тыс. и 100 тыс. раз.

Обращение к методам глубокого обучения и нейросетевым архитектурам было обусловлено необходимостью обработки значительных массивов экспериментальных данных, генерируемых в ходе исследования катализаторов. Предыдущие исследования убедительно продемонстрировали эффективность машинного обуче-

ния для анализа сложных пространственных паттернов в различных областях химии [226], в частности при обработке микрофотографий, полученных методами электронной и зондовой микроскопии [227, 228].

В качестве исходной базы для обучения нейросетевой модели был использован ранее созданный набор микрофотографий с упорядоченным и неупорядоченным распределением частиц на поверхности. Процесс обучения осуществлялся на 15 вручную размеченных изображениях (Рисунок 22), на них отмечались такие структуры как: границы листов, границы доменов, выпуклые топологические дефекты, вогнутые топологические дефекты, кольца, агломераты, одиночные наночастицы, отдельные ряды наночастиц и дефекты съёмки.

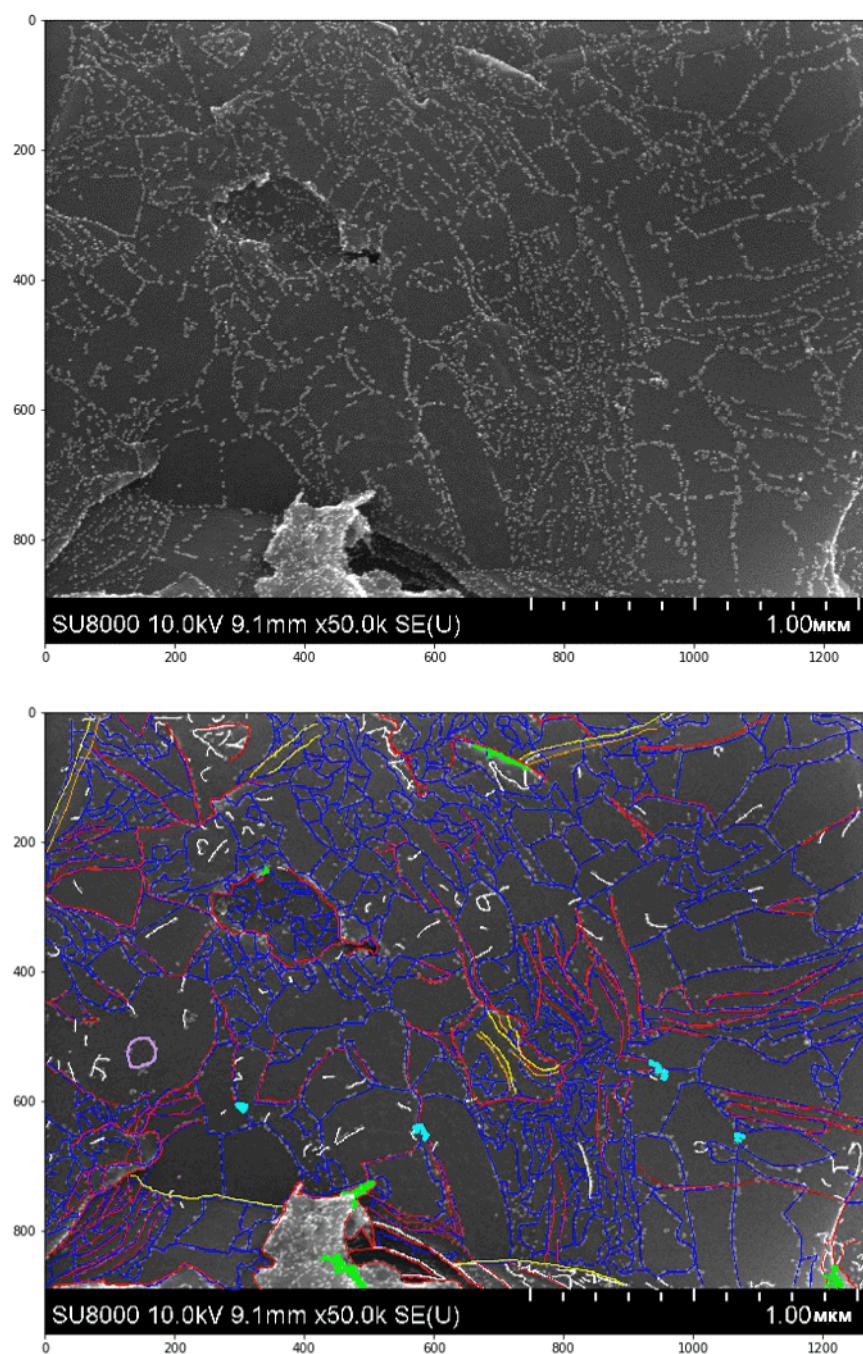


Рисунок 22. Сравнительная визуализация результатов разметки: исходное СЭМ-изображение (верхняя панель) и соответствующая разметка дефектов, выполненная нейросетевой моделью (нижняя панель). Цветовая схема разметки: красные линии — границы листов, синие линии — границы зерен, оранжевые линии — вогнутые топологические дефекты, желтые линии — выпуклые топологические дефекты, сиреневые линии — круги, бирюзовые линии — агломераты, белые линии — цепочки частиц.

Проведенный анализ продемонстрировал, что в большинстве случаев точность автоматизированной разметки превосходила результаты ручной обработки. Наиболее значительное преимущество нейросетевого подхода наблюдалось для поверхностей с выраженными дефектами и упорядоченными структурами, тогда как для систем с хаотичным распределением частиц разница была менее выраженной.

Полученные результаты подтверждают методическую обоснованность применения нейросетевых технологий для объективной оценки степени упорядоченности наночастиц на поверхности катализаторов, что открывает новые возможности для стандартизации и автоматизации исследований в области катализа.

3.3.4 Автоматическое распознавание наночастиц

Предыдущий метод характеристики поверхности оперировал понятиями паттернов, состоящих из множества наночастиц на поверхности. Следующим шагом в сторону более точного описания поверхности и частиц на ней стала детекция отдельных частиц и их характеристик.

На ранее собранном наборе микрофотографий, состоящем из тысячи изображений, проводилось обучение нейронных сетей. В качестве модельных изображений были взяты четыре изображения, в которых вручную была произведена маркировка всех частиц: их центров и радиусов. Эти изображения использовались для сравнения эффективности шести различных методов обнаружения объектов, выбора наиболее точного из них с точки зрения допустимой погрешности обнаружения наночастиц и корректировки его параметров (см. Рисунок 23). Затем наилучший метод использовался для построения прогнозов для всего набора данных СЭМ-изображений Pd/C. Это позволило вывести уникальные паттерны распределения частиц в зависимости от образца, то есть типа углеродного материала, использованного для приготовления катализатора.

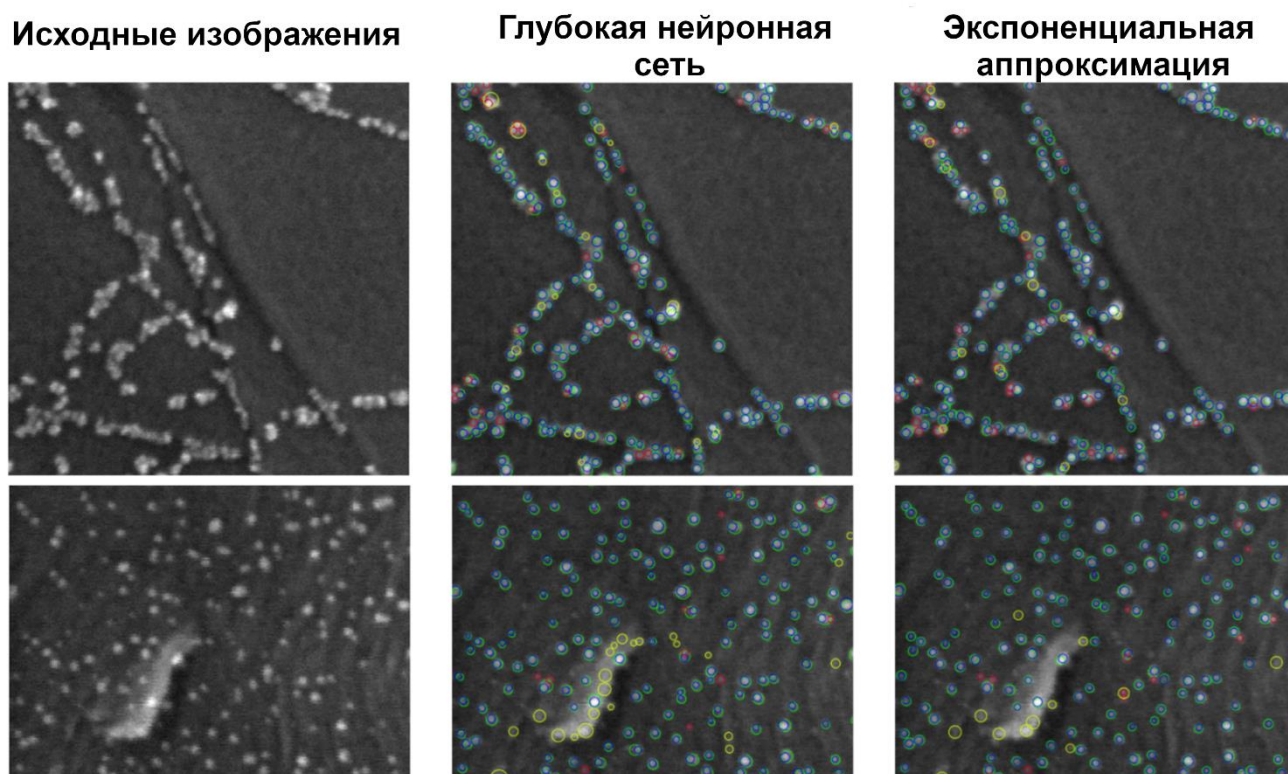


Рисунок 23. Визуализация результатов обнаружения наночастиц для методов глубокой нейронной сети, экспоненциальной аппроксимации по сравнению с ручной разметкой. Зелёным цветом отмечены частицы, найденные алгоритмом, синим — частицы, помеченные вручную, жёлтым — частицы, найденные алгоритмом, но не подтверждённые вручную, а красным — частицы, помеченные вручную, но не найденные алгоритмом.

В ходе работы были сравнены шесть методов: простой метод локальных максимумов интенсивности (LM); три классических метода компьютерного зрения для обнаружения пятен: метод Лапласа Гаусса (LOG), метод разности Гаусса (DOG) и метод детерминанта Гессе (DOH); метод экспоненциальной аппроксимации (Exp) и метод глубоких нейронных сетей (DNN). Наилучшую точность показал метод экспоненциальной аппроксимации. В результате применения данного метода к каждому изображению из набора данных был получен набор наночастиц, каждая из которых охарактеризована координатами своего центра и радиусом.

На основе этой информации было найдено количество обнаруженных наночастиц для каждого изображения и рассчитан ряд статистических данных, характеризующих изображения для различения двух их типов, обозначенных как S1 и S2 — с упорядоченным и неупорядоченным распределением частиц соответственно. На рисунке 24 показан пример двух репрезентативных изображений S1 и S2 из базы данных и результаты обнаружения наночастиц.

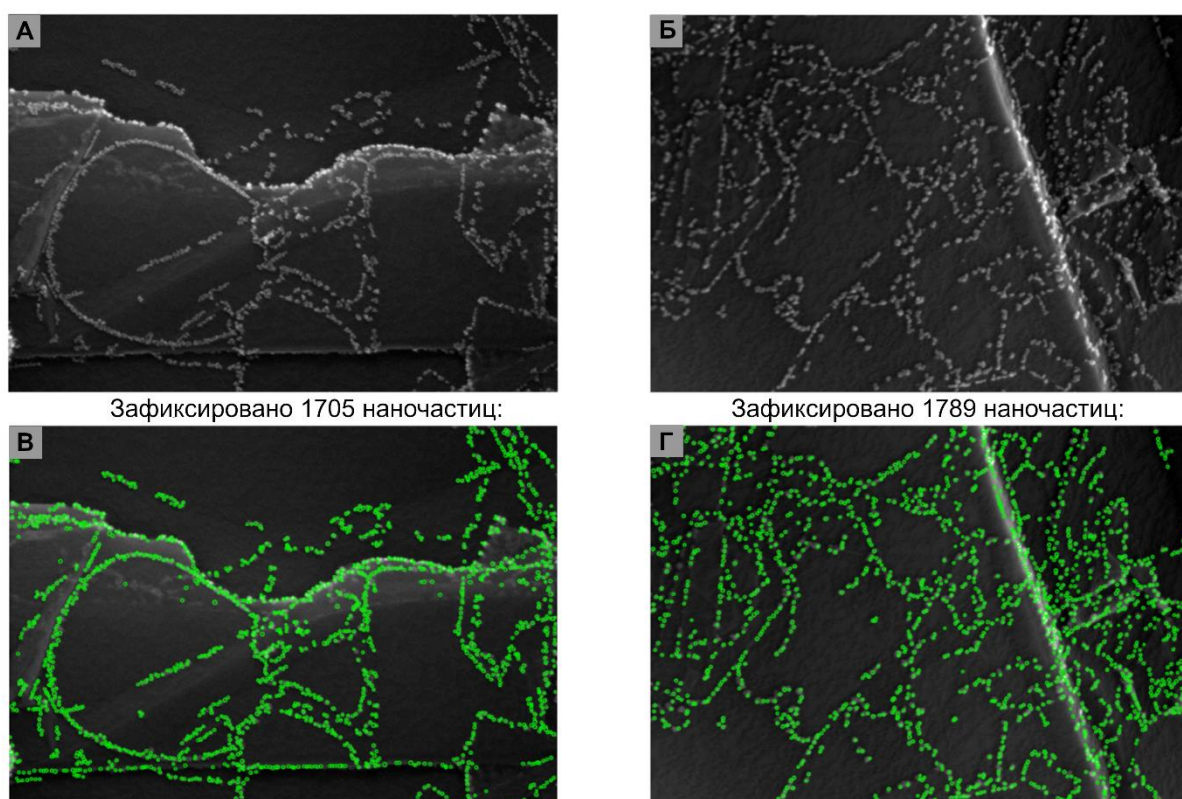


Рисунок 24. Примеры изображений типов S1 (слева, упорядоченное) и S2 (справа, неупорядоченное) из базы и результаты обнаружения наночастиц.

На рисунке 25 показано визуальное представление основных полученных статистических данных для изображений из упорядоченного набора изображений S1-156 и из неупорядоченного — S2-364 с рисунка 22.

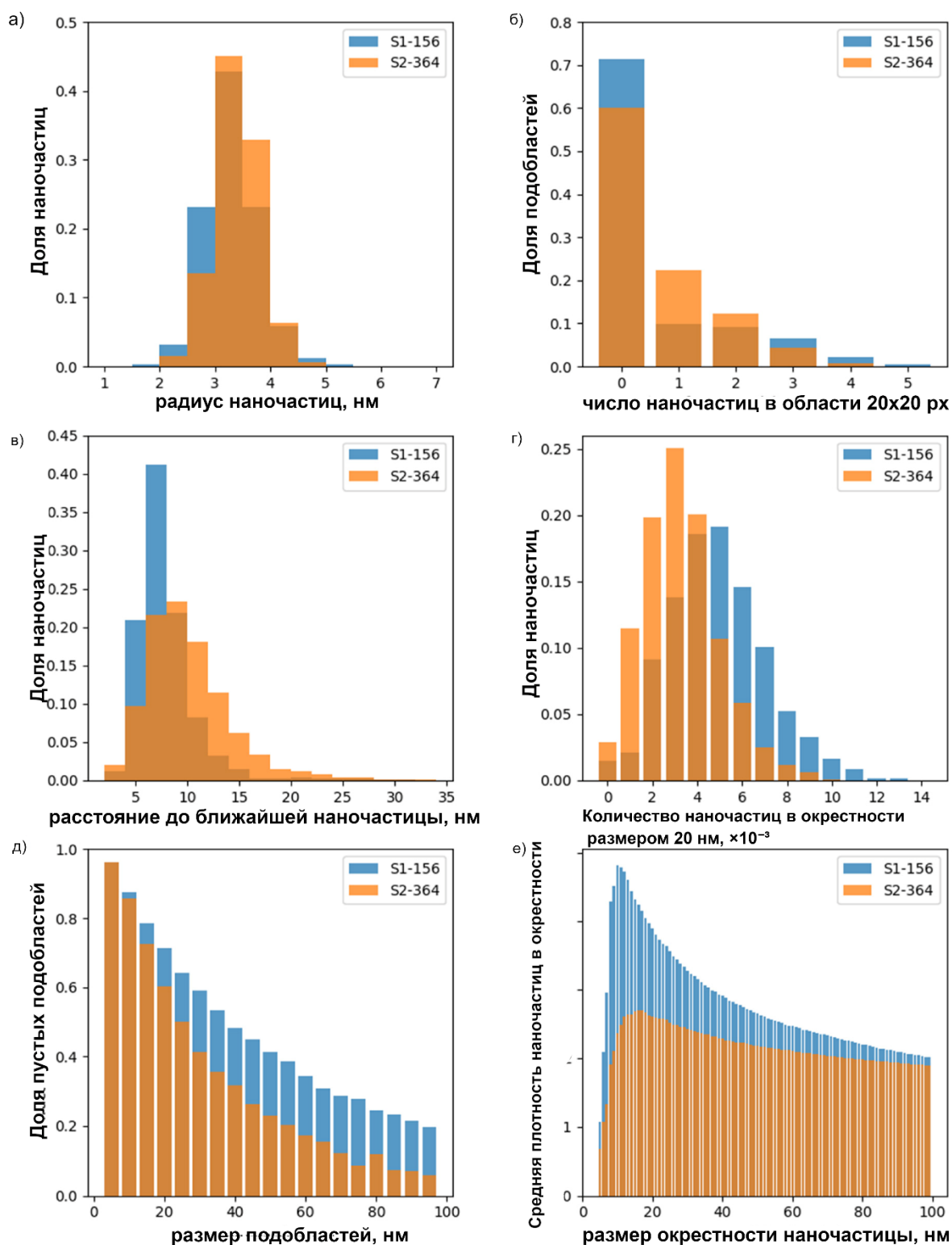


Рисунок 25. Визуальное представление расчётных статистических данных для двух изображений с рисунка 23 (пояснения см. в тексте ниже).

Диаграмма «а» на рисунке 25 показывает долю наночастиц заданного радиуса от общего числа найденных наночастиц. Каждый столбец диаграммы «б» на рисунке

25 представляет долю фрагментов изображения размером 20×20 нм, содержащих соответствующее количество наночастиц. Диаграмма «в» на рисунке 25 для каждого значения расстояния до ближайшей наночастицы показывает долю наночастиц, для которых выполняется соответствующее условие. Каждый столбец диаграммы «г» на рисунке 25 показывает долю наночастиц с соответствующим количеством наночастиц в её окрестности размером 20 нм. Диаграмма «д» на рисунке 25 представляет долю фрагментов изображения без наночастиц от общего числа квадратных фрагментов изображения заданного размера. Диаграмма «е» на рисунке 25 показывает среднюю плотность наночастиц внутри круговой окрестности с различными радиусами (в нм). Средняя плотность — это количество наночастиц внутри окрестности, нормализованное к её площади и усреднённое по всем наночастицам. Представленная статистика позволяет достаточно хорошо различать типы S1 и S2, усредняя рассматриваемую статистику по всем изображениям каждого из двух типов.

Если распределение частиц по размеру является хорошо известной статистической величиной, то остальные параметры, вероятно, уникальны. В дальнейшем такие данные статистики, чувствительные к плотности расположения наночастиц и свободных областей, могут быть использованы для описания упорядоченности частиц в дальнем и ближнем порядке [229]. Кроме того, такой детальный анализ может быть использован для сравнения тонких изменений, происходящих на поверхности катализатора в ходе реакции.

Возможность определять точные координаты наночастиц позволила создать подход для количественной оценки упорядоченности расположения частиц на поверхности подложки. В основу метода положены два взаимодополняющих принципа, формализующих интуитивное восприятие упорядоченности.

Первый принцип постулирует, что в упорядоченных системах локальные группы наночастиц характеризуются согласованными ориентациями. При этом важной метрикой является не только направление этой ориентации, но и надежность её определения, которая количественно отражает степень вытянутости расположения

частиц в группе вдоль некоторой преобладающей оси. В областях с высокой упорядоченностью наблюдаются группы с высокой и согласованной надежностью ориентаций, в то время как в неупорядоченных областях ориентации носят хаотичный характер и имеют низкую надежность.

На основе данного принципа был сформирован блок О-признаков (ориентационных):

O_1 — Общая согласованность ориентаций. Данный признак является интегральной оценкой схождения направлений всех локальных групп, вычисляемой на основе энтропии распределения их углов ориентации. Высокие значения признака указывают на доминирование одного или нескольких направлений в системе.

O_2 — Частичная согласованность ориентаций. Признак является уточнением O_1 и учитывает только те локальные группы, ориентация которых определена с высокой надежностью (превышает установленный порог). Это позволяет исключить из анализа шумовые группы из неупорядоченных областей.

O_3 — Доля надежных ориентаций. Признак отражает долю локальных групп наночастиц, для которых преобладающее направление может быть определено с высокой достоверностью, что косвенно характеризует общую степень структурной упорядоченности системы.

Второй принцип основан на наблюдении, что в упорядоченных системах ближайшие наночастицы могут быть соединены в гладкие полилинии значительной длины. В неупорядоченных же системах формирование таких протяженных и гладких линий оказывается невозможным.

На основе этого принципа был сформирован блок L-признаков (линейных).

L_1 — Количество построенных линий. Прямо отражает наличие в системе множества упорядоченных одномерных структур.

L_2 — Гладкость построенных линий. Интегральная оценка, характеризующая среднее отклонение небольших фрагментов полилиний от прямой линии, что является мерой их локальной упорядоченности.

L_3 — Прямолинейность построенных линий. Обобщенная оценка сходства всей полилинии с прямой, характеризующая её глобальную упорядоченность.

L_4 — Доля соединенных наночастиц. Показывает, какая часть всех наночастиц в системе вовлечена в формирование линейных структур.

Комбинация этих двух блоков признаков (O_1 – O_3 и L_1 – L_4) формирует комплексное и интерпретируемое пространство признаков для каждого СЭМ-изображения [230, 231]. В отличие от подходов, использующих «черные ящики» глубоких нейронных сетей [232], данное описание признаков имеет ясный физический смысл, что является основой для объяснимого машинного обучения.

Верификация подхода была проведена на ранее созданном наборе данных. Для классификации использовался линейный метод опорных векторов. Результаты 5-кратной стратифицированной перекрестной проверки продемонстрировали высокую эффективность метода: точность составила 0,957 [233, 234]. Важно подчеркнуть, что предложенный подход, использующий всего 7 интерпретируемых признаков, показал сопоставимую или даже превосходящую эффективность по сравнению с глубокими нейронными сетями (такими как AlexNet, ResNet34, VGG 13), содержащими десятки миллионов неинтерпретируемых параметров. Это доказывает, что ключевую роль в решении задачи играет не сложность модели, а адекватность и информативность построенного пространства признаков.

Предложенный подход, основанный на объяснимом анализе данных, позволяет явно интерпретировать результат классификации на основе формализованных признаков упорядоченности. Это невозможно для нейронной сети, представляющей собой модель «черного ящика». Это особенно важно, поскольку предложенный подход может лечь в основу более общего показателя упорядоченности — степени упорядоченности.

3.3.5 Отслеживание динамики наночастиц в ходе реакций

Исследование связи упорядоченности с каталитическими свойствами показало практическую значимость разработанного алгоритма. В качестве модельных систем были выбраны палладиевые катализаторы на неупорядоченном носителе (наноглобулярный углерод) и упорядоченном (графит) в реакциях Сузуки — Мияуры (70 °C) и Мизороки — Хека (140 °C) соответственно. Анализ СЭМ-изображений после каталитических испытаний выявил принципиально разное поведение. Для материала с неупорядоченным распределением палладиевых наночастиц наблюдалось практически полное растворение, переход в раствор и образование агломератов, что может свидетельствовать о движении частиц по поверхности (Рисунок 26). Для материала с упорядоченным распределением, наночастицы сохранялись на поверхности, демонстрируя большую устойчивость к личингу (Рисунок 26). Более того, количественный анализ показал, что средняя степень упорядоченности для графитового носителя после реакции даже возрастала. Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что упорядоченность расположения дефектов (и, как следствие, наночастиц) является ключевым фактором, влияющим на стабильность и динамику катализатора в процессе реакции.

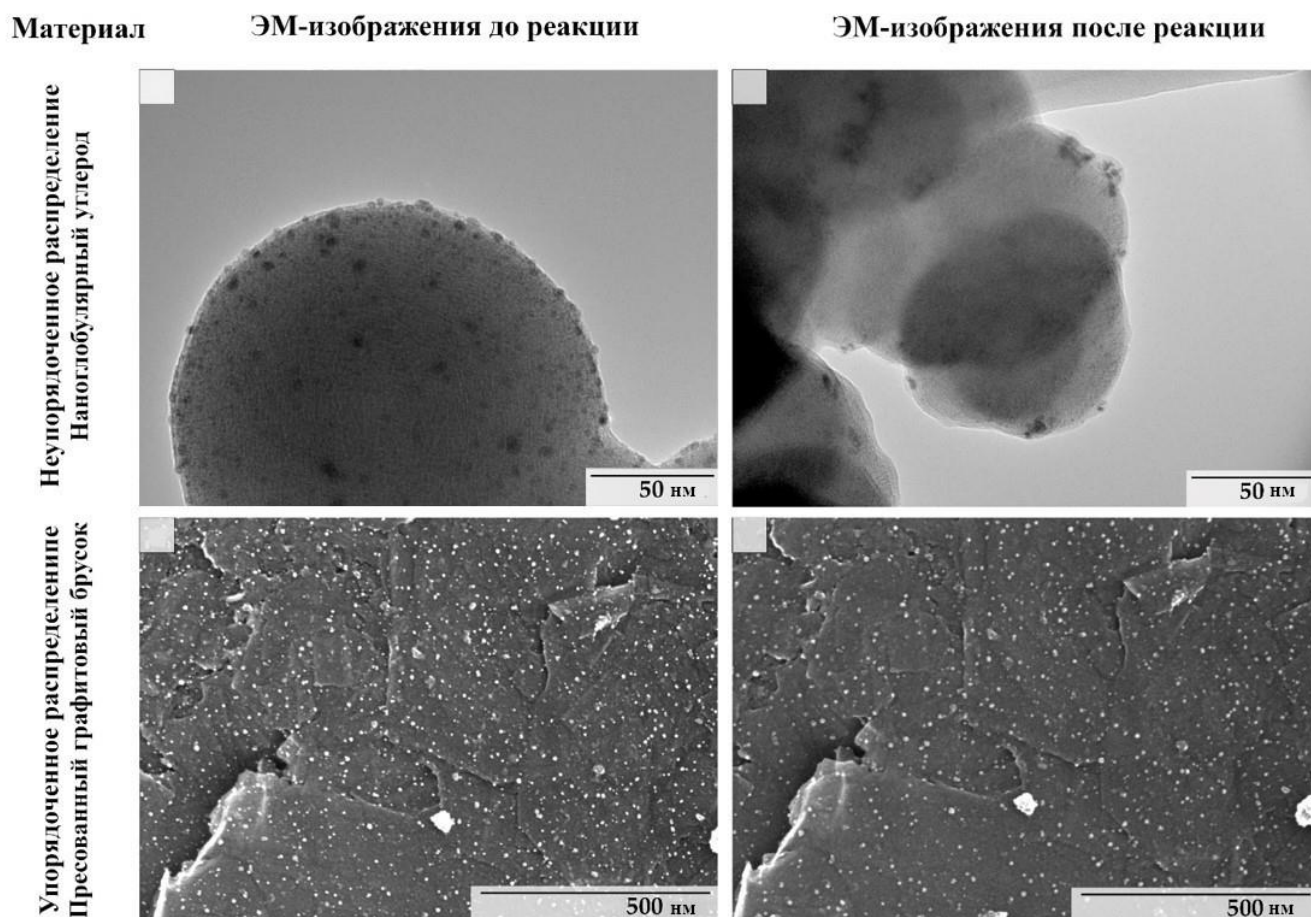


Рисунок 26. Анализ изображений до и после реакции: примеры поведения катализатора с упорядоченным и неупорядоченным расположением в каталитических условиях.

Таким образом, разработанный подход позволяет устанавливать количественные корреляции между структурой поверхности и функциональными свойствами, открывая путь к целенаправленному дизайну новых эффективных каталитических систем.

Следующим этапом применения нейросетей для характеристики катализаторов стало их использование для отслеживания динамики каталитических частиц в ходе химических превращений на одном и том же участке. В ходе протекания каталитических реакций множество факторов воздействуют на каталитические частицы: температура, полярность растворителя, pH, вязкость, электростатические и координационные силы. Все они влияют на процессы диффузии, агрегации и стабильности каталитических систем.

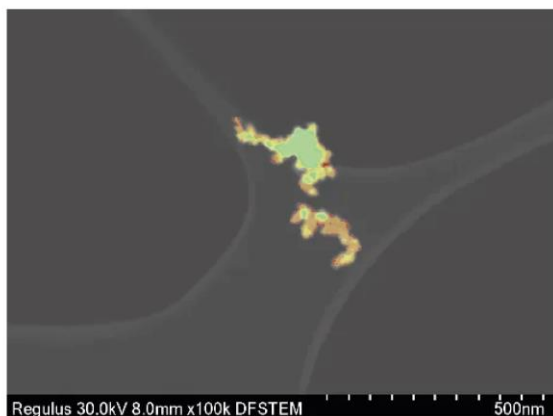
Для систематического изучения этих факторов было проведено 18 модельных реакций кросс-сочетания с предварительными тестами влияния индивидуальных компонентов на катализаторы. В качестве каталитической системы использовались палладиевые частицы, нанесённые на ПЭМ-сетки, выступавшие в роли подложек. Применение темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии позволило получать детализированные изображения одних и тех же частиц до и после изучаемых процессов, обеспечивая возможность прямого отслеживания морфологических изменений. Статистическая значимость достигалась за счет анализа не менее трех участков на каждой сетке при различных увеличениях, что в совокупности дало массив из более чем 200 изображений для выявления закономерностей влияния реагентов на поведение частиц.

Методологические преимущества подхода включают устранение недостатков традиционных методов *ex situ* за счет исключения необходимости усреднения свойств катализатора — мониторинг ведется за одними и теми же активными центрами. В сравнении с *in situ* методами, изучение изменений катализатора во времени обладает рядом преимуществ, включая более высокое пространственное разрешение, возможность проведения длительных экспериментов и снижение нежелательных эффектов от электронного пучка, которые могут провоцировать побочные реакции в ходе исследований [235].

Использование ПЭМ-сеток как подложек [236] имеет следующие преимущества: они способны надёжно удерживать частицы, имеют коммерческую доступность, химическую инертность и устойчивость к электронному пучку. Стандартизированные размеры и формы сеток обеспечивают их совместимость с различными электронными микроскопами и аналитическими инструментами. Кроме того, многие сетки разделены на квадраты и снабжены метками по краям, что позволяет находить тот же участок образца для повторного исследования. Для этого необходимо начинать с меньшего увеличения и постепенно доходить до увеличения, на котором видны отдельные частицы.

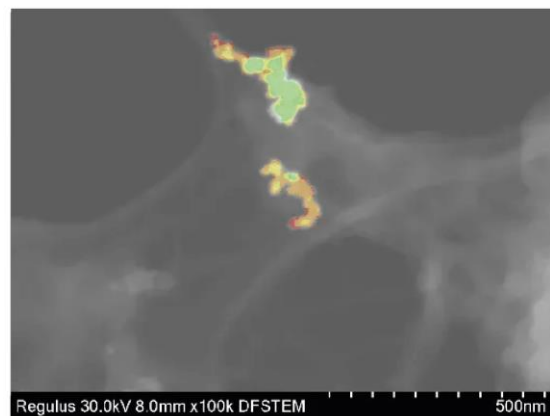
Автоматизация анализа микроскопических изображений была достигнута за счёт применения нейронных сетей, что позволило исключить субъективный фактор при ручном выявлении различий между образцами. Разработанный алгоритм предоставляет интуитивно понятный интерфейс для сегментации частиц и фоновых областей с последующей контурной обработкой и количественной характеристикой их пространственного распределения. В результате работы нейросетевого алгоритма были определены ключевые морфометрические параметры: площадь, периметр и координаты центра масс для каждой частицы и их агломератов. Такой подход позволил с высокой точностью отслеживать даже незначительные изменения в идентичных структурах путём сравнения количественных показателей.

Использование темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии дополнительно предоставило возможность оценить трёхмерное распределение частиц. В исходных изображениях толщина слоя частиц выражается через градации серого: области с большим количеством наслоенных частиц визуализировались более светлыми, тогда как зоны с меньшим количеством частиц проявлялись темнее. Для повышения наглядности была применена псевдоцветовая визуализация, где области с наибольшей толщиной стопок частиц окрашены в зелёный цвет, а зоны с минимальным количеством частиц — в красный, формируя тем самым интуитивно понятную топологическую карту поверхности (Рисунок 27).



$S_1 = 2231,2 \text{ нм}^2$
 $P_1 = 382,2 \text{ нм}$

$S_2 = 1319,8 \text{ нм}^2$
 $P_2 = 274,8 \text{ нм}$



$S_1 = 2454,6 \text{ нм}^2$
 $P_1 = 410,1 \text{ нм}$

$S_2 = 1276,5 \text{ нм}^2$
 $P_2 = 271,6 \text{ нм}$

Рисунок 27. Трансформация агломерата палладиевых наночастиц под действием 4-метоксифенилборной кислоты: слева исходное состояние до обработки, справа после взаимодействия с 4-метоксифенилборной кислотой. Посчитанные площадь (S) и периметр (P) агломератов.

В рамках данной работы проведено систематическое исследование влияния компонентов реакционных сред на динамику каталитических частиц в реакциях кросс-сочетания. Для выявления наиболее активных веществ, индуцирующих структурные преобразования катализатора, осуществлен сравнительный анализ полных реакционных смесей и их индивидуальных компонентов. В качестве ключевых реагентов были подобраны соединения с различной реакционной способностью и практической значимостью: активные галогениды (1-хлор-4-нитробензол, 1-бром-4-нитробензол и 1-йод-4-нитробензол) для установления корреляции между природой галогена и динамикой частиц; бороновые кислоты различной электронной природы (4-(трифторметил)фенилбороновая кислота, 4-метоксифенилбороновая кислота и фенилбороновая кислота); а также карбонат калия в качестве базового компонента для создания щелочной среды. Такой подход позволяет не только оценить

комплексное воздействие реакционной среды, но и выявить вклад отдельных компонентов в процессы трансформации каталитических частиц, устанавливая связь между химической природой реагентов и динамикой катализатора.

Были рассмотрены следующие динамические превращения: движение частиц по поверхности подложки, рост агломератов, расщепление частиц на малые, личинг частиц в раствор, присоединение частиц из раствора, перестраивание частиц внутри агломератов. Проведенный анализ динамики металлических частиц выявил четкую зависимость их поведения от химической природы компонентов реакционной среды.

Систематический личинг частиц в раствор наблюдался в присутствии галогенированных субстратов — 1-бром-4-нитробензола и 1-хлор-4-нитробензола, а также 4-(трифторметил)фенилборной кислоты. Для 1-йод-4-нитробензола, 4-метоксифенилборной кислоты, борной кислоты и карбоната калия личинг отмечался лишь в единичных случаях.

Обратный процесс — присоединение частиц из раствора — систематически происходил только с фенилборной кислотой, тогда как для 4-метоксифенилборной кислоты он имел единичный характер.

Движение частиц по поверхности носителя наиболее выражено проявлялось при использовании 4-(трифторметил)фенилборной и 4-метоксифенилборной кислот, где наблюдалось систематически. Для арилгалогенидов и карбоната калия этот процесс был ограничен единичными случаями.

Реструктуризация агломератов демонстрировала особые закономерности: рост агломератов единично отмечался для 1-йод-4-нитробензола, тогда как расщепление агломератов систематически происходило с карбонатом калия и единично - с 1-бром-4-нитробензолом. Перестройка агломератов наблюдалась единично в системах с 1-хлор-4-нитробензолом, фенилборной кислотой и карбонатом калия.

Полученные данные свидетельствуют о сложном характере взаимодействия компонентов реакционной смеси с поверхностью катализатора, где каждый реагент вносит специфический вклад в динамику металлических частиц.

Таблица 10. Качественная оценка динамических превращений в реакциях. Типы динамических превращений: 1 — движение, 2 — рост агломератов, 3 — расщепление на поверхности, 4 — личинг, 5 — присоединение из раствора, 6 — перегруппировка. Шкала относительной активности: зелёный — активное протекание; жёлтый — слабая динамика; красный — отсутствие видимой динамики.

	1-йод-4-нитро-бензол	1-бром-4-нитро-бензол	1-хлор-4-нитро-бензол
4-метоксифенилборная кислота			
фенилборная кислота			
4-(трифторметил)фенилборная кислота			

После изучения влияния отдельных реагентов на поведение каталитических частиц стало важно проверить, как они ведут себя при одновременном воздействии всех реагентов (Таблица 10). Необходимо было убедиться, что результат можно предсказать на основе данных, полученных ранее для каждого реагента в отдельности. Тщательный анализ выявил отсутствие аддитивности: результаты совместного воздействия реагентов не сводимы к сумме их изолированных эффектов.

Наиболее показательным примером является рост агломератов. Если только при контакте с 1-йод-4-нитробензолом наблюдался единичный случай роста, то в реальных реакциях он отмечался во всех системах, за исключением тех, где участвовала 4-(трифторметил)фенилборная кислота, а также совместного воздействия фенилбороновой кислоты, 1-йод-4-нитробензолом и карбоната калия.

Таким образом, хотя реакция формально происходит под действием комбинации реагентов, динамика наночастиц определяется их синергетическим взаимодействием в единой системе и не является линейной, как можно было бы предположить изначально. В настоящем разделе приведены результаты начального этапа исследования, которые рассматривают перспективность применения цифровых подходов в изучении динамики каталитических систем. Дальнейшие исследования необходимы для понимания точности, границ применения и информативности различных цифровых подходов.

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 подчеркивает 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 определенного 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. 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 сокращений и условных обозначений

Физико-химические методы анализа

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия

СПЭМ — сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

HAADF-STEM — сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме высокоуглового темного поля (от англ. *High-Angle Annular Dark-Field STEM*)

ABF-STEM — сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме кольцевого светлого поля (от англ. *Annular Bright-Field STEM*)

ИК — инфракрасная спектроскопия

ЭДС — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (рентгеновский микроанализ)

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

ИСП-АЭС — спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионным детектированием

БЭТ — метод Брунауэра – Эммета – Теллера (для измерения удельной поверхности)

Химические термины, соединения и реактивы

М/С — общее обозначение нанесенного катализатора, где М — металл (Pd, Cu), С — углеродный носитель (например, Pd/C)

Pd/C — палладий на углеродном носителе

dba — дибензилиден ацетон (лиганд)

Ar — арил

МУНТ — многостенные углеродные нанотрубки

ТГФ — тетрагидрофуран

ДХМ — дихлорметан

ДМФА — диметилформамид

ДМСО — диметилсульфоксид

ОП — окислительное присоединение

ТМ — трансметаллирование

ВЭ — восстановительное элиминирование

SMSI — сильное взаимодействие металл-носитель (от англ. *Strong Metal-Support Interaction*)

Технологические процессы и методики

DFT — метод функционала плотности (от англ. Density Functional Theory)

CVD — химическое осаждение из газовой фазы (от англ. Chemical Vapor Deposition)

Математические и вычислительные методы

DNN — глубокая нейронная сеть (от англ. Deep Neural Network)

LM — метод локальных максимумов (от англ. Local Maxima)

LOG — метод Лапласа Гаусса (от англ. Laplacian of Gaussian)

DOG — метод разности Гаусса (от англ. Difference of Gaussians)

DOH — метод детерминанта Гессе (от англ. Determinant of Hessian)

Exp — метод экспоненциальной аппроксимации (от англ. Exponential Approximation)

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.

Список литературы

1. Jin R., Li G., Sharma S., Li Y., Du X. Toward active-site tailoring in heterogeneous catalysis by atomically precise metal nanoclusters with crystallographic structures // *Chemical Reviews*. – 2021. – Т. 121. – № 2. – С. 567-648.
2. Sheldon R. A. The E Factor: Fifteen Years On // *Green Chemistry*. – 2007. – Т. 9. – № 12. – С. 1273-1283.
3. Michałek T., Hessel V., Wojnicki M. Production, Recycling and Economy of Palladium: A Critical Review // *Materials (Basel)*. – 2023. – Т. 17. – № 1. – С. 45.
4. Zhao B., Rogge T., Ackermann L., Shi Z. Metal-Catalysed C–Het (F, O, S, N) and C–C Bond Arylation // *Chemical Society Reviews*. – 2021. – Т. 50. – № 16. – С. 8903-8953.
5. Heck R. F., Nolley J. P. Jr. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1972. – Т. 37. – № 14. – С. 2320-2322.
6. Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases // *Synthetic Communications*. – 1981. – Т. 11. – № 7. – С. 513-519.
7. Johansson Seechurn C. C., Kitching M. O., Colacot T. J., Snieckus V. Palladium-catalyzed cross-coupling: a historical contextual perspective to the 2010 Nobel Prize // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Т. 51. – № 21. – С. 5062-5085.
8. Farhang M., Akbarzadeh A. R., Rabbani M., Ghadiri A. M. A retrospective-prospective review of Suzuki–Miyaura reaction: From cross-coupling reaction to pharmaceutical industry applications // *Polyhedron*. – 2022. – Т. 227. – С. 116124.
9. Brown D. G., Boström J. Analysis of Past and Present Synthetic Methodologies on Medicinal Chemistry: Where Have All the New Reactions Gone? // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2016. – Т. 59. – № 10. – С. 4443-4458.
10. Blakemore D. C., Castro L., Churcher I., Rees D. C., Thomas A. W., Wilson D. M., Wood A. Organic synthesis provides opportunities to transform drug discovery // *Nature Chemistry*. – 2018. – Т. 10. – № 4. – С. 383–394.

11. Suzuki A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C–C Bonds // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50. – № 30. – C. 6722-6737.
12. Lennox A. J. J., Lloyd-Jones G. C. Selection of boron reagents for Suzuki–Miyaura coupling // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – T. 43. – № 1. – C. 412-443.
13. Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis // *Chemical Reviews*. – 2000. – T. 100. – № 8. – C. 3009-3066.
14. Sonogashira K., Tohda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromopyridines // *Tetrahedron Letters*. – 1975. – T. 16. – № 50. – C. 4467-4470.
15. Aikawa K., Serizawa H., Ishii K., Mikami K. Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling Reaction of Aryl Halides with (Difluoromethyl)zinc Reagent // *Organic Letters*. – 2016. – T. 18. – № 15. – C. 3690-3693.
16. Stille J. K. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1986. – T. 25. – № 6. – C. 508-524.
17. de Meijere A., Diederich F. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*. – 2nd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
18. Ackermann L. Carboxylate-Assisted Transition-Metal-Catalyzed C–H Bond Functionalizations: Mechanism and Scope // *Chemical Reviews*. – 2011. – T. 111. – № 3. – C. 1315-1345.
19. Corma A., Garcia H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – T. 37. – C. 2096-2126.
20. Marck G., Villiger A., Buchecker R. Aryl couplings with heterogeneous palladium catalysts // *Tetrahedron Letters*. – 1994. – T. 35. – № 20. – C. 3277-3280.
21. Miyaura N., Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds // *Chemical Reviews*. – 1995. – T. 95. – № 7. – C. 2457-2483.
22. Astruc D. *Nanoparticles and Catalysis*. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

23. Biscoe M. R., Cornella J., Kalyani D., Neufeldt S. From Established to Emerging: Evolution of Cross-Coupling Reactions // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2024. – T. 89. – № 22. – C. 16065-16069.
24. Yu X., Genz N. S., Mendes R. G., Ye X., Meirer F., Nachtegaal M., Monai M., Weckhuysen B. M. Anchoring PdO_x Clusters on Defective Alumina for Improved Catalytic Methane Oxidation // *Nature Communications*. – 2024. – T. 15. – № 1. – C. 6494.
25. Stucchi M., Capelli S., Villa A., Vandegehuchte B. D., Prati L. Effect of Carbon Oxygen Functionalization on the Activity of Pd/C Catalysts in Hydrogenation Reactions // *ChemCatChem*. – 2024. – T. 16. – № 12. – C. e202301639.
26. Zhang Z., Yamada Y. M. A. Recent Advancements in Continuous-Flow Suzuki-Miyaura Coupling Utilizing Immobilized Molecular Palladium Complexes // *Chemistry – A European Journal*. – 2024. – T. 30. – № 27. – C. e202304335.
27. Clarke G. E., Firth J. D., Ledingham L. A., Horbaczewskyj C. S., Bourne R. A., Bray J. T. W., Martin P. L., Eastwood J. B., Campbell R., Pagett A., MacQuarrie D. J., Slattery J. M., Lynam J. M., Whitwood A. C., Milani J., Hart S., Wilson J., Fairlamb I. J. S. Deciphering Complexity in Pd-Catalyzed Cross-Couplings // *Nature Communications*. – 2024. – T. 15. – № 1. – C. 3968.
28. Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. - 2001 - T. 212. - № 1-2. - C. 17-60.
29. Mao Z., Gu H., Lin X. Recent Advances of Pd/C-Catalyzed Reactions // *Catalysts*. – 2021. – T. 11. – C. 1078.
30. Wang D., Li Y. Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications // *Advanced Materials*. – 2011. – T. 23. – № 9. – C. 1044-1060.
31. He Q., Freakley S. J., Edwards J. K., Carley A. F., Borisevich A. Y., Mineo Y., Haruta M., Hutchings G. J., Kiely C. J. Population and hierarchy of active species in gold iron oxide catalysts for carbon monoxide oxidation // *Nature Communications*. – 2016. – T. 7. – C. 12905.
32. Chen Y., Young B. J., Aliev G. N., Kordatos A., Popov I., Ghaderzadeh S., Liddy T. J., Cull W. J., Kohlrausch E. C., Weilhard A., Hutchings G. J., Besley E., Theis W., Alves Fernandes J., Khlobystov A. N. Size-Dependent Catalytic Activity and Selectivity

- of Palladium Nanoparticles in Cross-Coupling Reactions // ACS Catalysis. – 2015. – T. 5. – № 1. – C. 127–136.
33. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – № 1. – C. 60–103.
34. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T. S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H. N., Gennett T., Shao Z., O'Hayre R. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // Energy & Environmental Science. – 2010. – T. 3. – № 12. – C. 1437-1446.
35. Tao F., Salmeron M. Surface Restructuring and Predictive Design of Heterogeneous Catalysts // Science. – 2025. – T. 386. – № 6724. – C. eadq0102.
36. Ertl G. Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces // Science. – 1991. – T. 254. – № 5039. – C. 1750-1755.
37. Galushko A. S., Ananikov V. P. 4D Catalysis Concept Enabled by Multilevel Data Collection and Machine Learning Analysis // ACS Catalysis. – 2024. – T. 14. – № 1. – C. 161-175.
38. Veerakumar P., Thanasekaran P., Lu K.-L., Lin K.-C., Rajagopal S. Computational Studies of Versatile Heterogeneous Palladium-Catalyzed Suzuki, Heck, and Sonogashira Coupling Reactions // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – T. 5. – № 10. – C. 8475-8490.
39. Köhler K., Heidenreich R. G., Krauter J. G. E., Pietsch J. Highly Active Palladium/Activated Carbon Catalysts for Heck Reactions: Correlation of Activity, Catalyst Properties, and Pd Leaching // Chemistry - A European Journal. – 2002. – T. 8. – № 3. – C. 622-631.
40. Ghosh I., Shlapakov N., Karl T. A., Düker J., Nikitin M., Burykina J. V., Ananikov V. P., König B. General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis // Nature. – 2023. – T. 619. – № 7968. – C. 87–93.
41. Liu L., Lu J., Yang Y., Ruettinger W., Gao X., Wang M., Lou H., Wang Z., Liu Y., Tao X., Li L., Wang Y., Li H., Zhou H., Wang C., Luo Q., Wu H., Zhang K., Ma J., Cao

- X., Wang L., Xiao F.-S. Dealuminated Beta zeolite reverses Ostwald ripening for durable copper nanoparticle catalysts // *Science*. – 2024. – T. 383. – № 6678. – C. 94-101.
42. Uchiyama T., Yoshida H., Kuwauchi Y., Ichikawa S., Shimada S., Haruta M., Takeda S. Systematic morphology changes of gold nanoparticles supported on CeO₂ during CO oxidation // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50. – № 43. – C. 10157–10160.
43. Ghosh T., Arce-Ramos J. M., Li W. Q., Yan H., Chee S. W., Genest A., Mirsaidov U. Periodic structural changes in Pd nanoparticles during oscillatory CO oxidation reaction // *Nature Communications*. – 2022. – T. 13. – № 1. – C. 6176.
44. Zhang S., Plessow P. N., Willis J. J., Dai S., Xu M., Graham G. W., Cargnello M., Abild-Pedersen F., Pan X. Dynamical Observation and Detailed Description of Catalysts under Strong Metal-Support Interaction // *Nano Letters*. – 2016. – T. 16. – № 7. – C. 4528-4534.
45. Parkinson G. S., Novotny Z., Argentero G., Schmid M., Pavelec J., Kosak R., Blaha P., Diebold U. Carbon monoxide-induced adatom sintering in a Pd-Fe₃O₄ model catalyst // *Nature Materials*. – 2013. – T. 12. – № 8. – C. 724–728.
46. Genelot M., Dufaud V., Djakovitch L. Carbonylative Sonogashira Coupling in the Synthesis of Ynones: A Study of “Boomerang” Phenomena // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2013. – T. 355. – № 13. – C. 2604-2616.
47. Vriamont C., Devillers M., Riant O., Hermans S. Catalysis with Gold Complexes Immobilised on Carbon Nanotubes by pi-pi Stacking Interactions: Heterogeneous Catalysis versus the Boomerang Effect // *Chemistry*. - 2013 - T. 19. - № 36. - C. 1200912017.
48. Sabater S., Mata J. A., Peris E. Catalyst Enhancement and Recyclability by Immobilization of Metal Complexes onto Graphene Surface by Noncovalent Interactions // *ACS Catalysis*. - 2014 - T. 4. - № 6. - C. 2038-2047.
49. Newton O. J., Takle M. J., Richardson J., Hellgardt K., Hii K. K. M. Deconvoluting Substrates, Support, and Temperature Effects on Leaching and Deactivation of Pd Catalysts: An In Situ Study in Flow // *ACS Catalysis*. – 2024. – T. 14. – № 13. – C. 9678-9686.

50. Simonsen S. B., Chorkendorff I., Dahl S., Skoglundh M., Sehested J., Helveg S. Direct Observations of Oxygen-induced Platinum Nanoparticle Ripening Studied by In Situ TEM // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – C. 7968-7975.
51. De La Riva A. T., Hansen T. W., Challa S. R., Datye A. K. In Situ Transmission Electron Microscopy of Catalyst Sintering // *Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 308. – C. 291-305.
52. Martin T. E., Mitchell R. W., Boyes E. D., Gai P. L. Atom-by-atom analysis of sintering dynamics and stability of Pt nanoparticle catalysts in chemical reactions // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2020. – T. 378. – № 2186. – C. 20190597.
53. Wei S., Li A., Liu J. C., Li Z., Chen W., Gong Y., Zhang Q., Cheong W. C., Wang Y., Zheng L., Xiao H., Chen C., Wang D., Peng Q., Gu L., Han X., Li J., Li Y. Direct observation of noble metal nanoparticles transforming to thermally stable single atoms // *Nature Nanotechnology*. – 2018. – T. 13. – C. 856-861.
54. Datye A. K., Xu Q. Electron Microscopy of Solid Catalysts—Transforming from a Challenge to a Toolbox // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – T. 45. – № 17. – C. 4744-4767.
55. Hansen T. W., DeLaRiva A. T., Challa S. R., Datye A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening? // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46. – № 8. – C. 1720-1730.
56. Yoshida K., Bright A., Tanaka N. Direct Observation of the Initial Process of Ostwald Ripening Using Spherical Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy // *Journal of Electron Microscopy*. – 2012. – T. 61. – C. 99-103.
57. Goodman E. D., Schwalbe J. A., Cargnello M. Mechanistic Understanding and the Rational Design of Sinter-Resistant Heterogeneous Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 7. – C. 7156-7173.
58. Argyle M. D., Bartholomew C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review // *Catalysts*. – 2015. – T. 5. – C. 145-269.
59. Bartholomew C., Farrauto R. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. – 2nd ed. – Hoboken, NJ: Wiley, 2006.

60. Xu Q., Kharas K. C., Croley B. J., Datye A. K. The Sintering of Supported Pd Automotive Catalysts // *ChemCatChem*. – 2011. – T. 3. – C. 1004-1014.
61. Farmer J. A., Campbell C. T. Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding // *Science*. – 2010. – T. 329. – C. 933-936.
62. Bugaev A. L., Usoltsev O. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A. V., van Bokhoven J. A. Hydrogenation of Ethylene over Palladium: Evolution of the Catalyst Structure by Operando Synchrotron-Based Techniques // *Faraday Discussions*. – 2021. – T. 229. – C. 197-207.
63. De Jong K. P., Geus J. W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications // *Catalysis Reviews*. – 2000. – T. 42. – № 4. – C. 481-510.
64. Weillie Z., Zhong L. W. *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. – New York: Springer, 2007.
65. Pentsak E. O., Kashin A. S., Polynski M. V., Kvashnina K. O., Glatzel P., Ananikov V. P. Spatial Imaging of Carbon Reactivity Centers in Pd/C Catalytic Systems // *Chemical Science*. – 2015. – T. 6. – C. 3302-3313.
66. Singh A. K. Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles // *Engineered Nanoparticles* / Ed. by Singh A. K. – Boston: Academic Press, 2016. – C. 125-170.
67. Egerton R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. – 2016.
68. Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W. M., Scott J. H. J., Joy D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. – 2018.
69. Seiler H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – T. 54. – C. 1-18.
70. Haider M., Uhlemann S., Schwan E., Rose H., Kabius B., Urban K. Electron microscopy image enhanced // *Nature*. – 1998. – T. 392. – № 6678. – C. 768–769.
71. Dellby N., Krivanek O. L., Nellist P. D., Batson P. E., Lupini A. R. Progress in aberration-corrected scanning transmission electron microscopy // *Journal of Electron Microscopy*. – 2001. – T. 50. – № 3. – C. 177-185.

72. Newbury D. E., Ritchie N. W. M. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? // *Scanning*. – 2013. – T. 35. – № 3. – C. 141-168.
73. Egerton R. F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM // *Reports on Progress in Physics*. – 2009. – T. 72. – № 1. – C. 016502.
74. Sharma R., Yang W.-C. D. Perspective and prospects of in situ transmission/scanning transmission electron microscopy // *Microscopy*. – 2024. – T. 73. – № 2. – C. 79-100.
75. Boyes E. D., Gai P. L. Environmental high resolution electron microscopy and applications to chemical science // *Ultramicroscopy*. – 1997. – T. 67. – № 1. – C. 219-232.
76. de Jonge, N., Ross, F. Electron microscopy of specimens in liquid. *Nature Nanotech* 6, 695–704 (2011). <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.161>
77. Taheri M. L., Stach E. A., Arslan I., Crozier P. A., Kabius B. C., LaGrange T., Minor A. M., Takeda S., Tanase M., Wagner J. B., Sharma R. Current status and future directions for in situ transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy*. – 2016. – T. 170. – C. 86-95.
78. Cimini B. A. Creating and troubleshooting microscopy analysis workflows: Common challenges and common solutions // *Journal of Microscopy*. – 2024. – T. 295. – № 2. – C. 93-101.
79. Hansen T. W., Wagner J. B., Hansen P. L., Dahl S., Topsøe H., Jacobsen C. J. Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst // *Science*. – 2001. – T. 294. – № 5546. – C. 1508-1510.
80. Dou J., Sun Z., Opalade A. A., Wang N., Fu W., Tao F. Operando chemistry of catalyst surfaces during catalysis // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – T. 46. – № 7. – C. 2001-2027.
81. Galushko A., Gordeev E., Kashin A. S., Zubavichus Ya. V., Ananikov V. Visualization of catalyst dynamics and development of a practical procedure to study complex “cocktail”-type catalytic systems // *Faraday Discussions*. – 2021. – T. 229. – C. 458-474.Ъ

82. Yoon A., Herzog A., Grosse P., Alsem D. H., Chee S. W., Roldán Cuenya B. Dynamic Imaging of Nanostructures in an Electrolyte with a Scanning Electron Microscope // *Microscopy and Microanalysis*. – 2021. – T. 27. – № 1. – C. 121-128.
83. Lunkenbein T., Girgsdies F., Kandemir T., Thomas N., Behrens M., Schlögl R., Frei E. Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – № 41. – C. 12708–12712.
84. Plodinec M., Nerl H. C., Farra R., Willinger M. G., Stotz E., Schlögl R., Lunkenbein T. Versatile Homebuilt Gas Feed and Analysis System for Operando TEM of Catalysts at Work // *Microscopy and Microanalysis*. – 2020. – T. 26. – № 2. – C. 220-228.
85. Urban K. W. Studying atomic structures by aberration-corrected transmission electron microscopy // *Science*. – 2008. – T. 321. – № 5888. – C. 506-510.
86. Nartova A. V., Mashukov M. Yu., Astakhov R. R., Kudinov V. Yu., Matveev A. V., Okunev A. G. Particle Recognition on Transmission Electron Microscopy Images Using Computer Vision and Deep Learning for Catalytic Applications // *Catalysts*. – 2022. – T. 12. – № 2. – C. 135.
87. Aversa R., Modarres M. H., Cozzini S., Ciancio R., Chiusole A. The first annotated set of scanning electron microscopy images for nanoscience // *Scientific Data*. – 2018. – T. 5. – C. 180172.
88. Yao L., Ou Z., Luo B., Xu C., Chen Q. Machine Learning to Reveal Nanoparticle Dynamics from Liquid-Phase TEM Videos // *ACS Central Science*. – 2020. – T. 6. – № 8. – C. 1421-1430.
89. Seo Y., Masubuchi S., Watanabe E., Onodera M., Moriya R., Watanabe K., Taniguchi T., Machida T. Selective etching of hexagonal boron nitride by high-pressure CF₄ plasma for individual one-dimensional ohmic contacts to graphene layers // *Applied Physics Letters*. – 2020. – T. 117. – № 24. – C. 243101.
90. Okunev A. G., Mashukov M. Y., Nartova A. V., Matveev A. V. Nanoparticle Recognition on Scanning Probe Microscopy Images Using Computer Vision and Deep Learning // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – № 7. – C. 1285.

91. Wang Z.-D., Xia T., Li Z.-H., Shao M.-F. A review of carbon-based catalysts and catalyst supports for simultaneous organic electro-oxidation and hydrogen evolution reactions // *New Carbon Materials*. – 2024. – T. 39. – № 1. – C. 67-77.
92. Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // *Carbon*. – 1998. – T. 36. – № 3. – C. 159-175.
93. Su D. S., Zhang J., Frank B., Thomas A., Wang X., Paraknowitsch J., Schlögl R. Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry // *ChemSusChem*. – 2010. – T. 3. – № 2. – C. 169–180.
94. Machado B. F., Serp P. Graphene-based materials for catalysis // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – T. 2. – № 1. – C. 54-75.
95. Munnik P., de Jongh P. E., de Jong K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – № 14. – C. 6687-6718.
96. Stucchi M., Capelli S., Villa A., Vandegehuchte B. D., Prati L. Effect of carbon oxygen functionalization on the activity of Pd/C catalysts in hydrogenation reactions // *ChemCatChem*. – 2024. – T. 16. – № 12. – C. e202301639.
97. Pentsak E. O., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Noninnocent Nature of Carbon Support in Metal/Carbon Catalysts: Etching/Pitting vs Nanotube Growth under Microwave Irradiation // *ACS Catalysis*. – 2014. – T. 4. – № 11. – C. 3806-3814.
98. Bell A. T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis // *Science*. – 2003. – T. 299. – № 5613. – C. 1688-1691.
99. Campbell C. T. The Energetics of Supported Metal Nanoparticles: Relationships to Sintering Rates and Catalytic Activity // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46. – № 8. – C. 1712-1719.
100. Peng M., Li C., Wang Z., Wang M., Zhang Q., Xu B., Li M., Ma D. Interfacial Catalysis at Atomic Level // *Chemical Reviews*. – 2025. – T. 125. – № 4. – C. 2371-2439.
101. Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov AV. Structural defects in graphene. *ACS Nano*. 2011;5(1):26-41. doi:10.1021/nn102598m
102. Voznyakovskii A., Neverovskaya A., Vozniakovskii A., Kidalov S. A Quantitative Chemical Method for Determining the Surface Concentration of Stone–Wales Defects for 1D and 2D Carbon Nanomaterials // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – № 5. – C. 883.

103. Sun Z., Fang S., Hu Y. H. 3D Graphene Materials: From Understanding to Design and Synthesis Control // Chemical Reviews. – 2020. – T. 120. – № 18. – C. 10336-10453.
104. Jiang G., Tian H., Wang X.-F., Hirtz T., Wu F., Qiao Y.-C., Gou G.-Y., Wei Y.-H., Yang J.-M., Yang S., Yang Y., Ren T.-L. An efficient flexible graphene-based light-emitting device // Nanoscale Advances. – 2019. – T. 1. – C. 4745-4754.
105. Li M., Deng T., Zheng B., Zhang Y., Liao Y., Zhou H. Effect of Defects on the Mechanical and Thermal Properties of Graphene // Nanomaterials. – 2019. – T. 9. – № 3. – C. 347-361.
106. Ran Z. Application of carbon nanotube composite materials in aviation // Applied and Computational Engineering. – 2023. – T. 23. – C. 177-182.
107. Lee G., Yang G., Cho A., Han J. W., Kim J. Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – T. 18. – № 21. – C. 14198-14204.
108. Zhang Y., Tao L., Xie C., Wang D., Zou Y., Chen R., Wang Y., Jia C., Wang S. Defect Engineering on Electrode Materials for Rechargeable Batteries // Advanced Materials. – 2020. – T. 32. – № 7. – C. 1905923-1905944.
109. Liu X., Lyu D., Merlet C., Leemith M. J. A., Hua X., Xu Z., Grey C. P., Forse A. C. Structural disorder determines capacitance in nanoporous carbons // Science. – 2024. – T. 384. – № 6693. – C. 321-325.
110. Sweetman M. J., May S., Mebberson N., Pendleton P., Vasilev K., Plush S. E., Hayball J. D. Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification // C. – 2017. – T. 3. – № 2. – C. 18-46.
111. Shi K., Ren M., Zhitomirsky I. Activated Carbon-Coated Carbon Nanotubes for Energy Storage in Supercapacitors and Capacitive Water Purification // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – T. 2. – № 5. – C. 1289-1298.
112. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. – Oxford: Elsevier, 2006.
113. Nalwa H. S. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. – 2000.
114. Shakeri M. Effect of randomly distributed asymmetric stone-wales defect on electronic and transport properties of armchair graphene nanoribbon // Superlattices and Microstructures. – 2019. – T. 128. – C. 116-126.

115. Ayuela A., Jaskólski W., Santos H., Chico L. Electronic properties of graphene grain boundaries // *New Journal of Physics*. – 2014. – T. 16. – C. 083018-083028.
116. Zhang J., Zhao J. Structures and electronic properties of symmetric and nonsymmetric graphene grain boundaries // *Carbon*. – 2013. – T. 55. – C. 151-159.
117. Tapasztó L., Nemes-Incze P., Dobrik G., Yoo K. J., Hwang C., Lambin P., Biró L. P. Mapping the electronic properties of individual graphene grain boundaries // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 100. – № 5. – C. 053114.
118. Sun J., Lin N., Li Z., Ren H., Tang C., Zhao X. Electronic and transport properties of graphene with grain boundaries // *RSC Advances*. – 2016. – T. 6. – № 2. – C. 1090-1097.
119. Jing N., Xue Q., Ling C., Shan M., Zhang T., Zhou X., Jiao Z. Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation // *RSC Advances*. – 2012. – T. 2. – № 24. – C. 9124-9129.
120. Park Y., Hyun S. Size Effect of Defects on the Mechanical Properties of Graphene // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2018. – T. 72. – № 6. – C. 681-686.
121. Zhang J., Zhao J. Mechanical properties of bilayer graphene with twist and grain boundaries // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – T. 113. – № 4. – C. 043514.
122. Yermakov A. Y., Boukhvalov D. W., Uimin M. A., Lokteva E. S., Erokhin A. V., Schegoleva N. N. Hydrogen dissociation catalyzed by carbon-coated nickel nanoparticles: experiment and theory // *ChemPhysChem*. – 2013. – T. 14. – № 2. – C. 381-385.
123. Xie J., Li L., Sun L., Pei Z., Wen B., Xing B. Reduced graphene oxide-catalyzed oxidative coupling reaction of 4-methoxyphenol in aerobic aqueous solution // *Carbon*. – 2017. – T. 121. – C. 418-425.
124. Savaram K., Li M., Tajima K., Takai K., Hayashi T., Hall G., Garfunkel E., Osipov V., He H. Dry microwave heating enables scalable fabrication of pristine holey graphene nanoplatelets and their catalysis in reductive hydrogen atom transfer reactions // *Carbon*. – 2018. – T. 139. – C. 861-871.
125. Luo Z., Khanna S. N. Carbon-Carbon Cross-Coupling Reactions // *Metal Clusters and Their Reactivity*. – Singapore: Springer, 2020. – C. 143-162.

126. Huang H., Wang X. Pd nanoparticles supported on low-defect graphene sheets: for use as high-performance electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22. – № 42. – C. 22533-22541.
127. Shi X., Lin X., Luo R., Wu S., Li L., Zhao Z.-J., Gong J. Dynamics of Heterogeneous Catalytic Processes at Operando Conditions // *JACS Au*. – 2021. – T. 1. – № 12. – C. 2100-2120.
128. Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., Demma Carà P. Heterogeneous versus Homogeneous Palladium Catalysts for Cross-Coupling Reactions // *ChemCatChem*. – 2012. – T. 4. – № 4. – C. 432-445.
129. Vásquez-Céspedes S., Chepiga K. M., Möller N., Schäfer A. H., Glorius F. Direct C–H Arylation of Heteroarenes with Copper Impregnated on Magnetite as a Reusable Catalyst: Evidence for CuO Nanoparticle Catalysis in Solution // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6. – C. 5954-5961.
130. Van Santen R. A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – T. 42. – № 1. – C. 57-66.
131. Zhou H., Zhao Y., Xu J., Sun H., Li Z., Liu W., Yuan T., Liu W., Wang X., Cheong W.-C., Wang Z., Wang X., Zhao C., Yao Y., Wang W., Zhou F., Chen M., Jin B., Sun R., Liu J., Hong X., Yao T., Wei S., Luo J., Wu Y. Recover the activity of sintered supported catalysts by nitrogen-doped carbon atomization // *Nature Communications*. – 2020. – T. 11. – № 1. – C. 335.
132. Axet M. R., Dechy-Cabaret O., Durand J., Gouygou M., Serp P. Coordination chemistry on carbon surfaces // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – T. 308. – C. 236-345.
133. Ziccarelli I., Neumann H., Kreyenschulte C., Gabriele B., Beller M. Pd-Supported on N-doped carbon: improved heterogeneous catalyst for base-free alkoxycarbonylation of aryl iodides // *Chemical Communications*. – 2016. – T. 52. – № 86. – C. 12729-12732.
134. Sikora E., Kiss A., H. Göndör Z., Pekker P., Kristály F., Szőri M., Rágyanszki A., Viskolcz B., Fiser B., Vanyorek L. Fine-tuning the catalytic activity by applying nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst supports for the hydrogenation of olefins // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – T. 129. – № 1. – C. 95-106.

135. Sadjadi S., Malmir M., Lazzara G., Cavallaro G., Heravi M. M. Preparation of palladated porous nitrogen-doped carbon using halloysite as porogen: disclosing its utility as a hydrogenation catalyst // *Scientific Reports*. – 2020. – T. 10. – № 1. – C. 2039.
136. Zhang Q., Li K., Xiang Y., Zhou Y., Wang Q., Guo L., Ma L., Xu X., Lu C., Feng F., Lv J., Ni J., Li X. Sulfur-doped porous carbon supported palladium catalyst for high selective o-chloro-nitrobenzene hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – T. 581. – C. 74-81.
137. Yang J., Xu M., Wang J., Jin S., Tan B. A Facile Approach to Prepare Multiple Heteroatom-Doped Carbon Materials from Imine-Linked Porous Organic Polymers // *Scientific Reports*. – 2018. – T. 8. – № 1. – C. 4200-4210.
138. Daifullah A. A. M., Girgis B. S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – T. 214. – № 1. – C. 181-193.
139. Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Martínez-Alonso A., Suárez-García F., Tascón J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties // *Carbon*. – 2002. – T. 40. – № 9. – C. 1493-1505.
140. Patel M. A., Luo F., Khoshi M. R., Rabie E., Zhang Q., Flach C. R., Mendelsohn R., Garfunkel E., Szostak M., He H. P-Doped Porous Carbon as Metal Free Catalysts for Selective Aerobic Oxidation with an Unexpected Mechanism // *ACS Nano*. – 2016. – T. 10. – № 2. – C. 2305-2315.
141. Bedia J., Rosas J. M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – T. 94. – № 1. – C. 8-18.
142. Some S., Kim J., Lee K., Kulkarni A., Yoon Y., Lee S., Kim T., Lee H. Highly Air-Stable Phosphorus-Doped n-Type Graphene Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2012. – T. 24. – № 40. – C. 5481-5486.
143. Song P., Wang H., Kang L., Ran B., Song H., Wang R. Electrochemical nitrogen reduction to ammonia at ambient conditions on nitrogen and phosphorus co-doped porous carbon // *Chemical Communications*. – 2019. – T. 55. – № 5. – C. 687-690.

144. Abbas Q., Raza R., Shabbir I., Olabi A. Heteroatom doped high porosity carbon nanomaterials as electrodes for energy storage in electrochemical capacitors: A review // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2019. – T. 4. – № 3. – C. 341-352.
145. Rusop M., Soga T., Jimbo T. Photovoltaic characteristics of phosphorus-doped amorphous carbon films grown by r.f. plasma-enhanced CVD // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – T. 90. – № 18-19. – C. 3214-3222.
146. Wang L., He X., Li J., Sun W., Gao J., Guo J., Jiang C. Nano-Structured Phosphorus Composite as High-Capacity Anode Materials for Lithium Batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – № 36. – C. 9034-9037.
147. Gupta M., Singh P. K., Bhattacharya B., Shulga Y. M., Shulga N. Y., Kumar Y. Progress, status and prospects of non-porous, heteroatom-doped carbons for supercapacitors and other electrochemical applications // *Applied Physics A*. – 2019. – T. 125. – № 2. – C. 122-136.
148. Chen W., Wan M., Liu Q., Xiong X., Yu F., Huang Y. Heteroatom-Doped Carbon Materials: Synthesis, Mechanism, and Application for Sodium-Ion Batteries // *Small Methods*. – 2019. – T. 3. – № 1. – C. 1800323.
149. Tiancun X., Lidun A., Weimin Z., Shishan S., Guoxin X. Mechanism of sulfur poisoning on supported noble metal catalyst—The adsorption and transformation of sulfur on palladium catalysts with different supports // *Catalysis Letters*. – 1992. – T. 12. – C. 287-296.
150. Dunleavy J. K. Sulfur as a Catalyst Poison // *Platinum Metals Review*. – 2006. – T. 50. – № 2. – C. 110.
151. Zhang Q., Zhou Y., Xu Y., Wang Q., Huang W., Ying J., Zhou J., Ma L., Lu C., Feng F., Li X. Regulation of sulfur doping on carbon-supported Pd particles and abnormal relationship between Pd particle size and catalytic performance in selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene // *Catalysis Communications*. – 2020. – T. 143. – C. 106059.
152. Xu S.-L., Shen S.-C., Zhao S., Ding Y.-W., Chu S.-Q., Chen P., Lin Y., Liang H.-W. Synthesis of carbon-supported sub-2 nanometer bimetallic catalysts by strong metal–sulfur interaction // *Chemical Science*. – 2020. – T. 11. – № 30. – C. 7933-7939.

153. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T. S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H. N., Gennett T., Shao Z., O'Hayre R. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – T. 3. – № 10. – C. 1437-1446.
154. Denis P. A. Heteroatom Codoped Graphene: The Importance of Nitrogen // *ACS Omega*. – 2022. – T. 7. – № 50. – C. 45935–45961.
155. Sádaba I., López Granados M., Riisager A., Taarning E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // *Green Chemistry*. – 2015. – T. 17. – № 8. – C. 4133-4145.
156. White R. J., Luque R., Budarin V. L., Clark J. H., Macquarrie D. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – T. 38. – № 2. – C. 481-494.
157. Haruta M. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *Journal of Catalysis*. – 1993. – T. 144. – № 1. – C. 175-192.
158. Gorshkov V., Tereshchuk V., Sareh P. Heterogeneous and Homogeneous Nucleation in the Synthesis of Quasi-One-Dimensional Periodic Core–Shell Nanostructures // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – T. 21. – № 3. – C. 1604-1616.
159. Peng H.-C., Li Z., Aldahondo G., Huang H., Xia Y. Seed-Mediated Synthesis of Pd Nanocrystals: The Effect of Surface Capping on the Heterogeneous Nucleation and Growth // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120. – № 21. – C. 11754-11761.
160. Haruta M. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *Journal of Catalysis*. – 1993. – T. 144. – № 1. – C. 175-192.
161. Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., Mironenko R. M., Drozdov V. A., Likholobov V. A., Ananikov V. P. Rapid 'Mix-and-Stir' preparation of well-defined Pd/C catalysts for efficient practical usage // *ChemCatChem*. – 2018. – T. 10. – C. 1869-1873.
162. Perkas N., Zhong Z., Grinblat J., Gedanken A. Deposition of Gold Particles on Mesoporous Catalyst Supports by Sonochemical Method, and their Catalytic Performance for CO Oxidation // *Catalysis Letters*. – 2007. – T. 120. – № 1-2. – C. 19-24.

163. Kappe C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – T. 37. – № 6. – C. 1127-1139.
164. Hoar T. P., Schulman J. H. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle // *Nature*. – 1943. – T. 152. – № 3847. – C. 102-103.
165. Eriksson S. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – T. 265. – № 2. – C. 207-219.
166. Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles // *Chemical Reviews*. – 2004. – T. 104. – № 9. – C. 3893-3946.
167. Serp P., Kalck P., Feurer R. Chemical vapor deposition methods for the controlled preparation of supported catalytic materials // *Chem Rev.* - 2002 - T. 102. - № 9. - C. 3085-3128.
168. Panziera N., Pertici P., Barazzzone L., Caporusso A., Vitulli G., Salvadori P., Borzacchi S., Geppi M., Veracini C., Martra G. MVS-derived palladium nanoparticles deposited on polydimethylphosphazene as recyclable catalysts for Heck-type reactions: Preparation, structural study, and catalytic activity // *Journal of Catalysis*. - 2007 - T. 246. - № 2. - C. 351-361.
169. Ishida T., Nagaoka M., Akita T., Haruta M. Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols // *Chemistry*. - 2008 - T. 14. - № 28. - C. 8456-8460.
170. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardilla J., Berenguer-Murcia Á., Morallón E., Cazorla-Amorós D. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers // *Journal of Applied Electrochemistry*. - 2007 - T. 38. - № 2. - C. 259-268.
171. 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. – T. 7. – C. 101.

172. Bühler P., Schlaich P. GIMP // Präsentieren in Schule, Studium und Beruf / Ed. by Bühler P., Schlaich P. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. – C. 237-253.
173. Zalesskiy S. S., Ananikov V. P. Pd₂(dba)₃ as a Precursor of Soluble Metal Complexes and Nanoparticles: Determination of Palladium Active Species for Catalysis and Synthesis // *Organometallics*. – 2012. – T. 31. – C. 2302-2309.
174. Ananikov V. P., Beletskaya I. P. Toward the ideal catalyst: from atomic centers to a "cocktail" of catalysts // *Organometallics*. – 2012. – T. 31. – № 5. – C. 1595-1604.
175. Prima D. O., Kulikova L. N., Gulyaeva E. S., Suslov E. V., Khamidullina L. A., Burykina J. V., Ananikov V. P. 'Cocktail'-type catalysis: A concept for simultaneous control of catalytic activity and product selectivity // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2021. – T. 31. – C. 100502.
176. Eremin D. B., Ananikov V. P. Understanding active species in catalytic transformations: from molecular catalysis to nanoparticles, leaching, "Cocktails" of catalysts and dynamic systems // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – T. 346. – C. 2-19.
177. Polynski M. V., Ananikov V. P. Modeling Key Pathways Proposed for the Formation and Evolution of "Cocktail"-Type Systems in Pd-Catalyzed Reactions Involving ArX Reagents // *ACS Catalysis*. – 2019. – T. 9. – № 5. – C. 3991-4005.
178. Yang T.-H., Gilroy K. D., Xia Y. Reduction rate as a quantitative knob for achieving deterministic synthesis of colloidal metal nanocrystals // *Chemical Science*. – 2017. – T. 8. – C. 6730-6749.
179. Cheong S., Watt J. D., Tilley R. D. Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis // *Nanoscale*. – 2010. – T. 2. – № 10. – C. 2045-2053.
180. Zhang D., Yang D., Wang S., Zeng L., Xin J., Zhang H., Lei A. The Real Structure of Pd(OAc)₂ in Various Solvents // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2021. – T. 39. – № 2. – C. 307-311.
181. Zhu Q.-L., Tsumori N., Xu Q. Immobilizing Extremely Catalytically Active Palladium Nanoparticles to Carbon Nanospheres: A Weakly-Capping Growth Approach // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137. – № 36. – C. 11743-11748.

182. Buryak N. I., Volkov S. V. Synthesis and structure of Pd(II) solvate complexes and their low-temperature reduction to nanoparticles // *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (Russian Edition). – 2009. – T. 75. – № 11-12. – C. 18-22.
183. Chung S., Leonard D. N., Altoe V., Aloni S., De Yoreo J. J., Franzen S. The Formation of Pd Nanocrystals from Pd₂(dba)₃ Microcrystals // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2013. – T. 30. – № 3. – C. 280-286.
184. Zaera F. Designing Sites in Heterogeneous Catalysis: Are We Reaching Selectivities Competitive With Those of Homogeneous Catalysts? // *Chemical Reviews*. – 2022. – T. 122. – № 9. – C. 8594-8623.
185. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chemical Reviews*. – 2018. – T. 118. – № 10. – C. 4981-5079.
186. Cherepanova V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Magnetic Stirring May Cause Irreproducible Results in Chemical Reactions // *JACS Au*. – 2025. – T. 5. – № 8. – C. 3789-3802.
187. Puziy A., Poddubnaya O., Gawdzik B., Tascón J. Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization // *Carbon*. – 2020. – T. 157. – C. 796-846.
188. Chen L.-F., Huang Z.-H., Liang H.-W., Gao H.-L., Yu S.-H. Three-dimensional heteroatom-doped carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for supercapacitors // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – T. 24. – № 32. – C. 5104-5111.
189. Okunev A. G., Mashukov M. Y., Nartova A. V., Matveev A. V. Influence of the support on the structural and catalytic properties of Pd nanoparticles in the reaction of selective hydrogenation of acetylene // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – № 7. – C. 1285.
190. Latorre-Sanchez M., Primo A., García H. P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water-Methanol Mixtures // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52. – № 45. – C. 11813-11816.

191. Cheng C., Zhang J., Mu Y., Gao J., Feng Y., Liu H., Guo Z., Zhang C. Preparation and evaluation of activated carbon with different polycondensed phosphorus oxyacids (H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ and $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$) activation employing mushroom roots as precursor // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – T. 108. – C. 41-46.
192. Liu Q., Zhou Y., Chen S., Wang Z., Hou H., Zhao F. Cellulose-derived nitrogen and phosphorus dual-doped carbon as high performance oxygen reduction catalyst in microbial fuel cell // *Journal of Power Sources*. – 2015. – T. 273. – C. 1189-1193.
193. Nahata M., Seo C. Y., Krishnakumar P., Schwank J. New approaches to water purification for resource-constrained settings: Production of activated biochar by chemical activation with diammonium hydrogenphosphate // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2018. – T. 12. – № 2. – C. 194-208.
194. Jin H., Feng X., Li J., Li M., Xia Y., Yuan Y., Yang C., Dai B., Lin Z., Wang J., Lu J., Wang S. Heteroatom-Doped Porous Carbon Materials with Unprecedented High Volumetric Capacitive Performance // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – T. 58. – № 8. – C. 2397-2401.
195. Zhang J., Qu L., Shi G., Liu J., Chen J., Dai L. N,P-Codoped Carbon Networks as Efficient Metal-free Bifunctional Catalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – № 7. – C. 2230-2234.
196. Shen X., Huang Y., Liu Z., Ding J., Wang X., Zhang Y., Guo Y., Tang X. Designed formation of nitrogen-doped caramel sheathed bilateral hybrid oxides nanoarrays as ultra-stable anode for high-areal-capacity lithium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – T. 834. – C. 155069.
197. Sun S., Gou X., Tao S., Cui J., Li J., Yang Q., Liang S., Yang Z. Mesoporous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanosheets synthesized from carbonated beverage-reformed commercial melamine for enhanced photocatalytic hydrogen evolution // *Materials Chemistry Frontiers*. – 2019. – T. 3. – № 4. – C. 597-605.

198. Peterson S.C., Jackson M.A., Kim S., Palmquist D.E. Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters // *Powder Technology*. – 2012. – T. 228. – C. 115-120.
199. Yin S.-H., Li S.-W., Xie F., Zhang L.-B., Peng J.-H. Study on the aqueous solution behavior and extraction mechanism of Nd(III) in the presence of the complexing agent lactic acid with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid // *RSC Advances*. – 2015. – T. 5. – № 79. – C. 64550-64556.
200. Shen X., Li X., Zhao F., Wang N., Xie C., He J., Si W., Yi Y., Yang Z., Li X., Lu F., Huang C. Preparation and structure study of phosphorus-doped porous graphdiyne and its efficient lithium storage application // *2D Materials*. – 2019. – T. 6. – № 3. – C. 035020.
201. Yang F., He X., Wang C., Cao Y., Li Y., Yan L., Liu M., Lv M., Yang Y., Zhao X., Li Y. Controllable and eco-friendly synthesis of P-riched carbon quantum dots and its application for copper (II) ion sensing // *Applied Surface Science*. – 2018. – T. 448. – C. 589–598.
202. Li X., Pan D., Lin S., Zhuang Z., Lin Z. Facile in vitro hydroxyapatite remineralization of human enamel with remarkable hardness // *CrystEngComm*. – 2013. – T. 15. – № 21. – C. 4351-4356.
203. Feng L., Chen X., Cao Y., Chen Y., Wang F., Chen Y., Liu Y. Pyridinic and pyrrolic nitrogen-rich ordered mesoporous carbon for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells // *RSC Advances*. – 2017. – T. 7. – № 24. – C. 14669-14677.
204. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao S. Z. Origin of the Electrocatalytic Oxygen Reduction Activity of Graphene-Based Catalysts: A Roadmap to Achieve the Best Performance // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – T. 136. – № 11. – C. 4394-4403.
205. 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. – T. 12. – № 22. – C. 7428-7441.

206. Valero-Romero M. J., Rodríguez-Cano M. Á., Palomo J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Carbon-Based Materials as Catalyst Supports for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review // *Frontiers in Materials*. – 2021. – T. 7. – C. 617432.
207. Goepel M., Kabir H., Küster C., Saraçi E., Zeigermann P., Valiullin R., Chmelik C., Enke D., Kärger J., Gläser R. Improving mass-transfer in controlled pore glasses as supports for the platinum-catalyzed aromatics hydrogenation // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – T. 5. – № 6. – C. 3137-3146.
208. Cretu O., Krasheninnikov A. V., Rodriguez-Manzo J. A., Sun L., Nieminen R. M. Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene // *Physical Review Letters*. – 2010. – T. 105. – № 19. – C. 196102.
209. Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V. Structural Defects in Graphene // *ACS Nano*. – 2011. – T. 5. – № 1. – C. 26-41.
210. Yang R. T., Wong C. Mechanism of Single-Layer Graphite Oxidation: Evaluation by Electron Microscopy // *Science*. – 1981. – T. 214. – № 4520. – C. 437-438.
211. Evans E. L., Griffiths R. J. M., Thomas J. M. Kinetics of Single-Layer Graphite Oxidation: Evaluation by Electron Microscopy // *Science*. – 1971. – T. 171. – № 3967. – C. 174-175.
212. Kashin A. S., Ananikov V. P. Monitoring chemical reactions in liquid media using electron microscopy // *Nature Reviews Chemistry*. – 2019. – T. 3. – № 11. – C. 624-637.
213. Su D. S., Zhang B., Schlögl R. Electron Microscopy of Solid Catalysts—Transforming from a Challenge to a Toolbox // *Chemical Reviews*. – 2015. – T. 115. – № 8. – C. 2818-2882.
214. Kashin A. S., Degtyareva E. S., Eremin D. B., Ananikov V. P. Exploring the performance of nanostructured reagents with organic-group-defined morphology in cross-coupling reaction // *Nature Communications*. – 2018. – T. 9. – № 1. – C. 2936.
215. Chamberlain T. W., Biskupek J., Skowron S. T., Markevich A. V., Kurasch S., Reimer O., Walker K. E., Rance G. A., Feng X., Müllen K., Turchanin A., Lebedeva M. A., Majouga A. G., Nenajdenko V. G., Kaiser U., Besley E., Khlobystov A. N. Stop-

- Frame Filming and Discovery of Reactions at the Single-Molecule Level by Transmission Electron Microscopy // *ACS Nano*. – 2017. – T. 11. – № 3. – C. 2509-2520.
216. Yang H., Duan P., Zhuang Z., Luo Y., Shen J., Xiong Y., Liu X., Wang D. Understanding the Dynamic Evolution of Active Sites among Single Atoms, Clusters, and Nanoparticles // *Advanced Materials*. – 2025. – T. 37. – № 7. – C. 2415265.
217. Kim K., Lee H.-B.-R., Johnson R. W., Tanskanen J. T., Liu N., Kim M.-G., Pang C., Ahn C., Bent S. F., Bao Z. Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition // *Nature Communications*. – 2014. – T. 5. – № 1. – C. 4781.
218. Sedykh A. E., Gordeev E. G., Pentsak E. O., Ananikov V. P. Shielding the chemical reactivity using graphene layers for controlling the surface properties of carbon materials // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18. – № 6. – C. 4608-4616.
219. Thomas J. M., Ducati C., Leary R., Midgley P. A. Some Turning Points in the Chemical Electron Microscopic Study of Heterogeneous Catalysts // *ChemCatChem*. – 2013. – T. 5. – № 9. – C. 2560-2579.
220. Suetin N. V., Evlashin S. A., Egorov A. V., Mironovich K. V., Dagesyan S. A., Yashina L. V., Goodilin E. A., Krivchenko V. A. Self-assembled nanoparticle patterns on carbon nanowall surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – T. 18. – № 17. – C. 12344-12349.
221. Pentsak E. O., Ananikov V. P. "Pure" method for depositing platinum nanoparticles onto the carbon material from a Pt2dba3 solution // *Russian Chemical Bulletin*. – 2014. – T. 63. – C. 2560-2563.
222. Mujtaba J., Sun H., Huang G., Mølhave K., Liu Y., Zhao Y., Wang X., Xu S., Zhu J. Nanoparticle Decorated Ultrathin Porous Nanosheets as Hierarchical Co₃O₄ Nanostructures for Lithium Ion Battery Anode Materials // *Scientific Reports*. – 2016. – T. 6. – C. 20592.
223. Zhang Z., Li X., Zhong C., Zhao N., Deng Y., Han X., Hu W. Spontaneous Synthesis of Silver-Nanoparticle-Decorated Transition-Metal Hydroxides for Enhanced Oxygen Evolution Reaction // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – T. 59. – № 18. – C. 7245-7250.

224. Torres-Mendieta R., Ventura-Espinosa D., Sabater S., Lancis J., Mínguez-Vega G., Mata J. A. In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids // *Scientific Reports*. – 2016. – T. 6. – C. 30478.
225. Eppel S., Xu H., Bismuth M., Aspuru-Guzik A. Computer Vision for Recognition of Materials and Vessels in Chemistry Lab Settings and the Vector-LabPics Data Set // *ACS Central Science*. – 2020. – T. 6. – № 10. – C. 1743-1752.
226. Aversa R., Modarres M. H., Cozzini S., Ciancio R., Chiusole A. The first annotated set of scanning electron microscopy images for nanoscience // *Scientific Data*. – 2018. – T. 5. – C. 180172.
227. Yao L., Ou Z., Luo B., Xu C., Chen Q. Machine Learning to Reveal Nanoparticle Dynamics from Liquid-Phase TEM Videos // *ACS Central Science*. – 2020. – T. 6. – № 8. – C. 1421-1430.
228. Kurbakov M. Yu., Sulimova V. V., Kopylov A. V., Seredin O. S., Boiko D. A., Galushko A. S., Cherepanova V. A., Ananikov V. P. Determining the Orderliness of Carbon Materials with Nanoparticle Imaging and Explainable Machine Learning // *Nanoscale*. – 2024. – T. 16. – № 28. – C. 13663-13676.
229. Hodnik N., Dehm G., Mayrhofer K. J. J. Importance and Challenges of Electrochemical in Situ Liquid Cell Electron Microscopy for Energy Conversion Research // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – T. 49. – № 9. – C. 2015-2022.
230. Charmet F., Tanuwidjaja H. C., Ayoubi S., Gimenez P.-F., Han Y., Jmila H., Blanc G., Takahashi T., Zhang Z. Explainable artificial intelligence for cybersecurity: a literature survey // *Annals of Telecommunications*. – 2022. – T. 77. – № 11. – C. 789-812.
231. Burkart N., Huber M. F. A Survey on the Explainability of Supervised Machine Learning // *Journal of Artificial Intelligence Research*. – 2021. – T. 70. – C. 245-317.
232. Ras G., Xie N., van Gerven M., Doran D. Explainable Deep Learning: A Field Guide for the Uninitiated // *Journal of Artificial Intelligence Research*. – 2022. – T. 73. – C. 329-397.
233. Vapnik V. N. *Statistical Learning Theory*. – New York: John Wiley & Sons, 1998. – 768 c.

234. Kohavi R. A study of cross-validation and bootstrap for accuracy estimation and model selection // Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence. – San Francisco: Morgan Kaufmann Publishers, 1995. – T. 2. – C. 1137–1143.
235. Hodnik N., Cherevko S. Spot the Difference at the Nanoscale: Identical Location Electron Microscopy in Electrocatalysis // Current Opinion in Electrochemistry. – 2019. – T. 15. – C. 73-82.
236. Galushko A. S., Gordeev E. G., Kashin A. S., Zubavichus Y. V., Ananikov V. P. Visualization of Catalyst Dynamics and Development of a Practical Procedure to Study Complex "Cocktail"-Type Catalytic Systems // Faraday Discussions. – 2021. – T. 229. – C. 458-474.