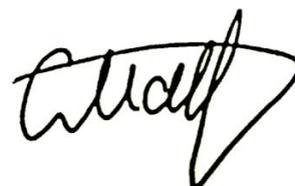


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Малышев Сергей Андреевич**

**Сложные никелаты со структурой  $K_2NiF_4$ ,  
их восстановительное разложение и каталитические  
свойства образующихся нанокompозитов**

02.00.21 – химия твёрдого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ  
имени М.В.Ломоносова

**Научный руководитель** - **Шляхтин Олег Александрович**  
*доктор химических наук*

**Официальные оппоненты** - **Лисичкин Георгий Васильевич**  
*доктор химических наук, профессор, кафедра химии  
нефти и орг. катализа Химического факультета МГУ*

- **Афанасов Михаил Иванович**  
*доктор химических наук, профессор, кафедра радиохимии  
Химического факультета МГУ*

- **Досовицкий Георгий Алексеевич**  
*кандидат химических наук, НИЦ «Курчатовский  
институт» - ИРЕА*

Защита диссертации состоится «17» декабря 2021 г. В 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 337.

E-Mail: [malyshev.sergey.a@gmail.com](mailto:malyshev.sergey.a@gmail.com) (Мальшев С.А., соискатель), [ea\\_er@mail.ru](mailto:ea_er@mail.ru) (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/391522137>

Автореферат разослан «15» ноября 2021 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета МГУ.02.09,  
кандидат химических наук



Е.А. Ерёмина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из немногих способов химической переработки природного газа является конверсия метана, основного его компонента, в синтез-газ – смесь CO и H<sub>2</sub>, которая может использоваться как для получения водорода, так и для дальнейшей переработки в продукты органического синтеза. В настоящее время этот процесс осуществляется методом каталитической паровой конверсии метана при его высокотемпературном взаимодействии с водяным паром. К основным недостаткам этого метода относится прежде всего необходимость использования перегретого водяного пара под значительным давлением. Вследствие больших объемов переработки газа существенное значение имеет и эндотермичность реакции паровой конверсии, из-за которой значительная часть природного газа вынужденно расходуется на поддержание необходимой температуры.

В качестве перспективной альтернативы этому способу переработки природного газа в синтез-газ рассматривается каталитическое парциальное окисление метана (ПОМ), или его кислородная конверсия (ККМ), при которой метан при участии катализатора взаимодействует с кислородом воздуха с образованием CO и H<sub>2</sub>. Данный процесс происходит при достаточно высоких температурах (800-900 °C), однако, в отличие от предыдущего, является экзотермическим и не требует значительного расхода энергоносителя для своей реализации.

В последние годы растущее внимание исследователей привлекает также другой процесс переработки метана в синтез-газ – его углекислотная конверсия (УКМ), основанная на реакции метана с углекислым газом. Реакция УКМ так же, как и активно применяемая в промышленности реакция паровой конверсии, весьма эндотермична и требует значительных энергозатрат при крупнотоннажном производстве. Однако в данном случае растущее значение приобретают не только экономические факторы. Ряд климатических аномалий, наблюдаемых в последние годы, связывается многими исследователями с проявлениями парникового эффекта. В качестве основных причин последнего часто рассматривается увеличение выбросов в атмосферу углекислого газа, связывание которого в промышленных масштабах становится самостоятельной и все более актуальной научно-технологической задачей. Растущий интерес к процессам УКМ обусловлен, в числе прочего, с возможностью использования углекислого газа в качестве одного из основных реагентов этих крупнотоннажных процессов.

Менее масштабной, но не менее перспективной областью использования УКМ является переработка биогаза, производство которого растет быстрыми темпами во всем мире. В данном случае большое значение имеет то, что вторым основным компонентом биогаза, наряду с метаном, как правило, является углекислый газ. Соотношение между ними можно регулировать, используя современные биотехнологические процессы при получении биогаза. Использование УКМ в этом случае позволило бы не только сократить неизбежные сейчас выбросы CO<sub>2</sub> - балластного компонента при получении биогаза, но и получать при переработке биомассы продукты с более высокой добавленной стоимостью.

Ещё одним перспективным способом утилизации CO<sub>2</sub> является его гидрирование с образованием метана и воды. Метан, получаемый в ходе реакции, может быть заново запущен в производственный цикл или использоваться в качестве топлива. Другой возможной областью применения данной реакции является регенерация воды с одновременным поглощением CO<sub>2</sub> для жизнеобеспечения замкнутых пространств, например, международной космической станции или космических кораблей при длительных экспедициях.

Практической реализации вышеописанных процессов в промышленных масштабах препятствует прежде всего отсутствие достаточно эффективных и стабильных катализаторов. В большинстве случаев для катализа процессов конверсии метана используется высокодисперсный никель на различных оксидных пористых носителях, препятствующих агрегации, росту и деактивации частиц никеля в ходе реализации каталитических процессов при 800-900 °С. Исследования ряда авторов позволили установить, что при этих температурах наночастицы никеля реагируют со многими оксидами с образованием новых соединений, что также приводит к существенной деактивации катализатора. Кроме того, значительная часть современных катализаторов, наряду с материалом подложки и частицами металла, содержит дополнительные компоненты, действие которых тем или иным образом способствует эффективному функционированию катализатора. Для эффективного функционирования таких многокомпонентных каталитических систем необходим тесный контакт между частицами различных компонентов для обеспечения эффективного переноса адсорбированных веществ между ними, однако обеспечить большое количество межфазных контактов при использовании пропитки по влагоемкости весьма затруднительно, если вообще возможно.

В последнее время одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных металлооксидных катализаторов является полное восстановительное разложение многокомпонентных сложных оксидов. В то же время в литературе наблюдается недостаток систематических исследований как непосредственно процессов восстановительного разложения сложных оксидов, так и применения данного подхода для направленного синтеза многокомпонентных композитных катализаторов.

**Целью работы** является установление взаимосвязей между составом и структурой оксидных соединений-прекурсоров, особенностями процессов их высокотемпературного восстановления и каталитическими свойствами образующихся металл-оксидных нанокompозитов. Объектами исследования являются впервые синтезированные сложные оксиды  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  со структурой  $K_2NiF_4$  и продукты их восстановления.

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

(1) определение границ области гомогенности и условий фазообразования сложных оксидов  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ ; выявление особенностей их кристаллической структуры и выявление взаимосвязи между составом, структурой и стабильностью данных соединений;

(2) определение характера протекания и условий восстановительного разложения  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ ; выявление взаимосвязи между условиями восстановления, составом и микроструктурой образующихся композитов; определение оптимальных условий синтеза нанокompозитных катализаторов;

(3) сравнение каталитической активности и селективности полученных нанокompозитов в реакциях кислородной и углекислотной конверсии метана, а также в реакции Сабатье; установление взаимосвязей между составом нанокompозитов, их микроструктурой и каталитическими свойствами.

**Научная новизна.** В работе впервые получены сложнооксидные соединения состава  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  с перовскитоподобной структурой  $K_2NiF_4$ . Доказано образование непрерывного ряда твёрдых растворов на их основе, определены границы его области гомогенности.

С помощью рентгеновской дифракции, в том числе с применением синхротронного излучения, охарактеризована кристаллическая структура смешанных оксидов  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}$ .

$x\text{Ni}_x\text{O}_4$ . С помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и йодометрического титрования определены степени окисления переходных элементов и содержание кислорода в различных членах ряда  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Установлены взаимосвязи между катионным составом, содержанием кислорода и особенностями кристаллической структуры полученных соединений.

Впервые описаны закономерности процесса восстановительного разложения  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Установлена взаимосвязь между степенью искажения кристаллической структуры сложных оксидов, зависящей от катионного состава, и их стабильностью в восстановительной среде при высоких температурах.

Определены условия полного восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  с образованием металлооксидных композитов  $\text{Co,Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3,\text{CaO})$ . Впервые с помощью просвечивающей электронной микроскопии и элементного картирования детально охарактеризована микроструктура образующихся материалов.

Впервые изучено влияние как температуры синтеза исходного прекурсора – никелата  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ , так и температуры его полного восстановления на микроструктуру получаемых нанокомпозитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3,\text{CaO})$ . Методом полного восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  впервые получены нанокомпозитные катализаторы, демонстрирующие высокую активность и селективность в реакциях ПОМ, УКМ и Сабатье, сопоставимую со свойствами лучших из существующих аналогов.

Впервые показано, что последовательное замещение кобальта на никель в  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  приводит не только к значительному увеличению активности в ПОМ, но и к существенному снижению интенсивности ресинтеза исходных соединений в ходе каталитической реакции. Установлено, что уменьшение соотношения  $\text{Nd}/\text{Ca}$  в никелатах  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  приводит к увеличению активности продуктов их восстановления в реакции УКМ и некоторому её снижению в реакции ПОМ, что объясняется различиями в механизмах указанных реакций.

При исследовании реакции Сабатье впервые показано, что каталитические свойства металлооксидных композитов определяются не только температурой их синтеза, но и температурой синтеза сложнооксидного прекурсора.

**Практическая значимость.** В настоящее время большая часть научной литературы, посвящённой синтезу металлооксидных композитов восстановлением сложных оксидов со структурой перовскита, рассматривает процесс их частичного восстановления, или exsolution. Для этого, как правило, используются перовскиты, стабильные в восстановительной атмосфере и содержащие в составе лишь незначительное количество восстанавливаемого металла (Co, Ni, Fe). Восстановление проводят при температурах  $> 900$  °С в течение длительного времени, в результате чего образуются довольно крупные частицы переходного металла; структура перовскита при этом претерпевает искажения, но не разрушается. Данный подход имеет ограничения как по составу исходного прекурсора – соединение не должно полностью восстанавливаться в условиях синтеза, - так и по условиям восстановления – требуются высокие температуры, что практически исключает возможность контроля микроструктуры материалов.

Альтернативный подход, связанный с полным восстановлением перовскитоподобных оксидов переходных металлов, может обеспечить более широкие возможности по варьированию состава исходных соединений и условий синтеза композитов. Однако на данный момент очевиден недостаток систематических исследований как самого процесса восстановления, так и структуры продуктов синтеза.

В данной работе проведено систематическое изучение процесса полного восстановления сложных оксидов на примере впервые синтезированных твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , а также осуществлена детальная характеристика микроструктуры образующихся композитов. Установлены взаимосвязи между составом и структурой исходных прекурсоров, условиями их восстановления, составом и микроструктурой образующихся нанокompозитов.

Практическая значимость данной работы связана также с возможностью применения предлагаемого процесса полного восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  для синтеза нанокompозитных катализаторов получения синтез-газа и утилизации диоксида углерода. Для всех указанных реакций в данной работе получены материалы, демонстрирующие каталитические свойства, сопоставимые или превосходящие свойства известных аналогов. Так, восстановительным разложением никелатов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  удалось получить нанокompозиты, обеспечивающие выход синтез газа  $\sim 90\%$  в реакциях ПОМ и УКМ уже при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Катализатор, полученный восстановлением  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , демонстрирует активность в реакции Сабатье, на порядок превышающую активность нанесённого никелевого катализатора.

Разработанные при выполнении работы методики оптимизации как состава прекурсора, так и условий его восстановления, могут быть использованы при синтезе катализаторов широкого спектра реакций.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Для существования непрерывного ряда твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  замещение кобальта на никель должно сопровождаться соответствующим изменением соотношения Nd/Ca.
- 2) Наблюдаемые изменения кристаллической структуры  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  обусловлены как изменением катионного состава твёрдых растворов, так и различным содержанием сверхстехиометрического кислорода.
- 3) Замещение кобальта на никель способствует резкому снижению стабильности твердофазных интермедиатов со структурой перовскита, что существенно облегчает фазообразование  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  при низких температурах.
- 4) На температуру начала полного восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  оказывают влияние как стабильность кристаллической структуры, так и размер частиц соответствующих сложных оксидов.
- 5) Немонотонность изменения каталитических свойств нанокompозитов  $\text{Co}_x\text{Ni}_y/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  при изменении соотношения Co/Ni связана с ресинтезом исходных перовскитоподобных оксидов в ходе реакции ПОМ.
- 6) Уменьшение соотношения Nd/Ca в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  приводит к увеличению активности продуктов их восстановления в реакции УКМ и некоторому её снижению в реакции ПОМ.
- 7) На активность нанокompозитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  в реакции Сабатье оказывает заметное влияние не только размер частиц металлического никеля, но и плотность упаковки кристаллитов фаз  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и CaO в оксидных агломератах.

**Личный вклад автора.** В основу работы положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2017 – 2021 гг. в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Автором проведен анализ литературных данных, синтезированы образцы сложных оксидов никеля и кобальта со

структурой  $K_2NiF_4$ , многие из которых были получены и описаны впервые. Автором осуществлено систематическое исследование химических и морфологических превращений, происходящих при восстановлении полученных сложных оксидов в атмосфере водорода. Автор принимал непосредственное участие в получении и интерпретации данных современных физико-химических методов исследования, в том числе с использованием синхротронного излучения.

Часть исследований, связанных с изучением каталитических свойств полученных материалов, проводилась совместно с коллегами из РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина и НИТУ МИСиС.

**Публикации и апробация работы.** По результатам исследовательской работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и рекомендованных Диссертационным Советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ. Основные материалы работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на российских и международных конференциях: EBS Workshop on X-ray Emission Spectroscopy (Франция, 2019), Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии» (Звенигород, 2019, 2017), German-Russian Travelling Seminar 2018: “Nanomaterials and large-scale research centers” (Мюнхен-Вена-Леобен-Триест, 2018), XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (Москва, 2018), XII Международная конференция молодых учёных по нефтехимии (Звенигород, 2018), XII Всероссийская конференция молодых учёных, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности» (Москва, 2017).

Диссертационная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-13-01007 и РФФИ 19-33-90141 и 20-03-00723,

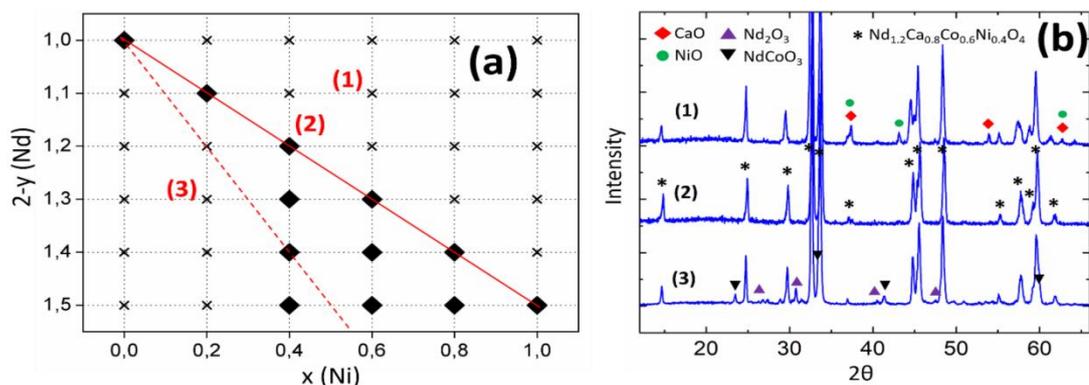
**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и состоит из 7 разделов: Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части, Обсуждения результатов, Выводов, Списка литературы и Приложения. Список литературы содержит 148 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез сложнооксидных прекурсоров

В ходе данной работы первоначально была изучена возможность образования смешанных никелатов-кобальтитов неодима и кальция со структурой  $K_2NiF_4$ . Проведён синтез образцов валового состава  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  при 1000 °С, значения  $x$  варьировали от 0 до 1 с шагом 0,2. Для каждого фиксированного значения  $x$  получали серию образцов с различными значениями  $y$  от 1 до 0,6 с шагом 0,1. В результате фазового анализа полученных образцов была обнаружена область существования твёрдых растворов между  $NdCaCoO_4$  и  $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$ , отвечающая составам  $Nd_{1+x/2}Ca_{1-x/2}Co_{1-x}Ni_xO_4$  (Рис. 1).

Кристаллическая структура всех полученных сложных оксидов  $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$  относится к типу  $K_2NiF_4$ . При этом замещение кобальта на никель приводит к изменению структурной модификации с тетрагональной ( $I4/mmm$ ) на ромбическую ( $Cmce$ ), что может указывать на уменьшение стабильности соответствующих соединений.



**Рис. 1.** Диаграмма составов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (а) и данные РФА для выбранных точек диаграммы (б). Пунктирной и сплошной линиями обозначены предполагаемая и реальная граница составов твёрдого раствора, соответственно.

Согласно данным уточнения структуры методом Ритвельда, с ростом содержания никеля наблюдается тенденция к систематическому увеличению расстояний Me-O, чему соответствует аналогичное увеличение значений объёма элементарной ячейки. Наблюдаемые изменения приводят к тому, что с ростом содержания никеля структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  становится всё менее устойчивой, что, в конечном счёте, выражается в её ромбическом искажении для  $x = 0,8$  и  $x = 1$ .

Согласно данным йодометрического титрования, значение средней степени окисления переходного металла монотонно уменьшается с увеличением значения  $x$ . Обнаружено, что замещение Co на Ni и Nd на Ca в  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-\delta}$  сопровождается увеличением  $\delta$  до 0.05 для состава  $\text{Nd}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3.95}$ . Однако дальнейшее изменение состава твёрдого раствора приводит к уменьшению количества кислородных вакансий, в результате чего количество кислорода в  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  достаточно хорошо соответствует его стехиометрическому значению в решетке типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Распределение валентных состояний 2+ и 3+ между Co и Ni в этих твёрдых растворах можно оценить по данным РФЭС. Анализ спектров Ca 2p и Nd 3d показал, что положение и структура соответствующих линий остались неизменными для всех исследованных образцов и могут быть надёжно связаны с состояниями  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$ . Энергия связи Co 2p<sub>3/2</sub> оказалась практически одинаковой для всех образцов и соответствует 780 эВ, что можно отнести к  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом окружении в перовскитоподобной структуре  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Помимо основных пиков Co 2p<sub>3/2</sub> и Co 2p<sub>1/2</sub>, в Co 2p-спектрах  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  при  $x = 0-0.6$  присутствуют также сателлиты встряски малой интенсивности при  $\sim 790$  эВ. Их появление связано с наличием в этих образцах небольшого количества  $\text{Co}^{2+}$ .

Спектры Ni 2p  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $x = 0,2-1$ ) также состоят из интенсивных компонент Ni 2p<sub>3/2</sub> (854,9 эВ) и Ni 2p<sub>1/2</sub> (872,4 эВ) и интенсивных сателлитов встряски при 861 эВ. Сравнение положения пика Ni 2p<sub>3/2</sub> в полученных РФЭС-спектрах  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  с контрольными значениями энергии связи Ni 2p<sub>3/2</sub> указывают на наличие сопоставимого количества  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в изученных сложных оксидах. Средняя степень окисления никеля ( $N = 2,5$ ), оцененная по спектрам РФЭС Ni 2p, коррелирует с таким же значением  $N$ , полученным из данных йодометрического титрования  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ . Следовательно, наряду с изменением соотношения Nd/Ca, полное замещение кобальта на никель в твёрдом растворе  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  сопровождается также заменой  $\text{Co}^{3+}$  на эквимоллярную смесь  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

Для исследования особенностей фазообразования при различных температурах синтез образца состава  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  осуществляли криохимическим методом. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показывает, что при отжиге в интервале температур 600-1100 °С во всех случаях получают однофазные образцы. При этом можно отметить заметное уширение дифракционных рефлексов при снижении температуры синтеза, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов получаемого  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  и увеличении их дефектности. Таким образом, показано, что нижняя температурная граница фазообразования  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  при синтезе криохимическим методом составляет 600 °С.

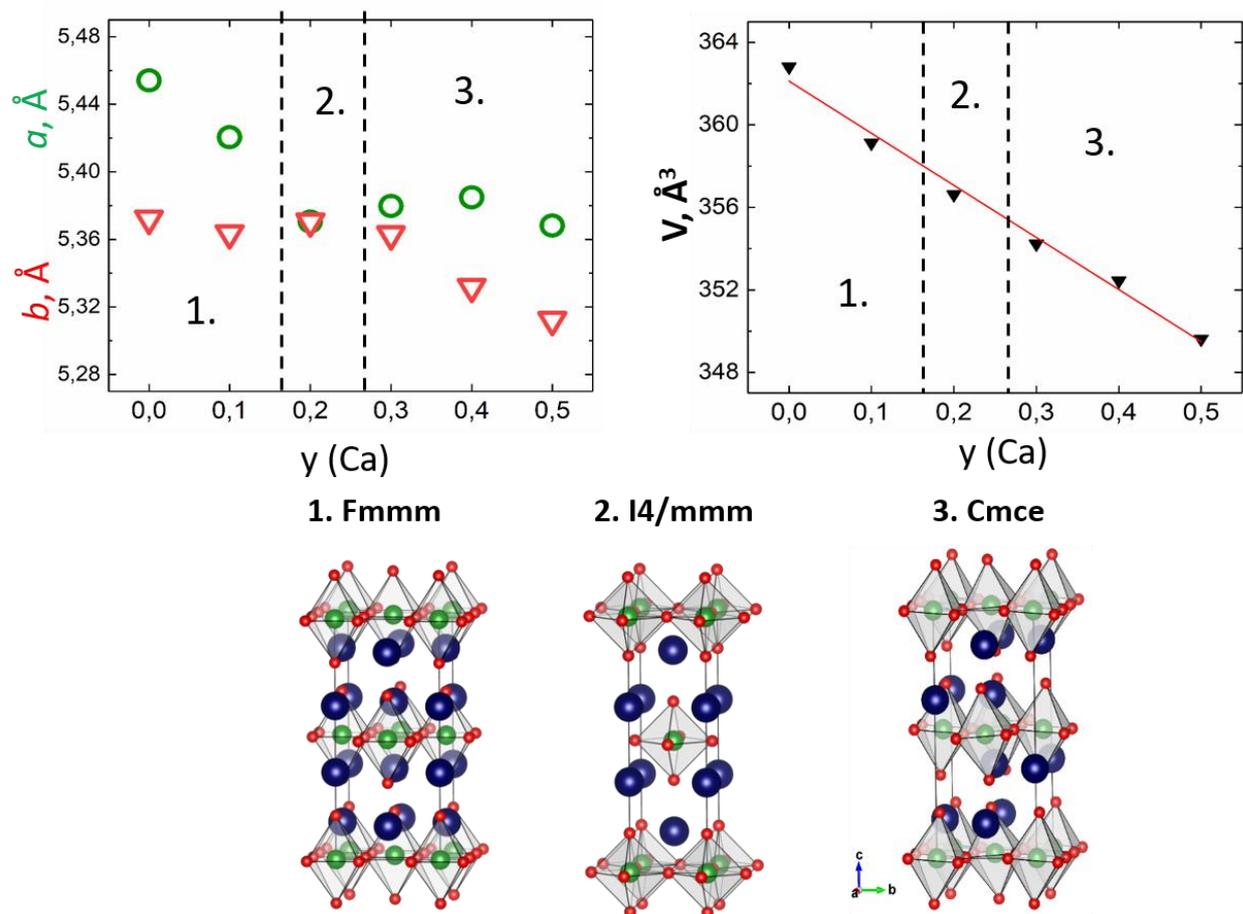
Для изучения особенностей кристаллической структуры полученного сложного оксида использовалась порошковая дифракция синхротронного излучения с применением двумерного детектора. Индексирование полученной таким образом дифрактограммы соединения  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  показало, что его кристаллическая структура может быть описана в рамках ромбически-искажённой структуры  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , отвечающей пространственной группе  $\text{Cmce}$ . Данный вариант структуры характеризуется кооперативным отклонением осей октаэдров  $\text{NiO}_6$ , относительно оси  $c$ , что приводит к возникновению открытых элементов симметрии. Уточнение структуры  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  методом Ритвельда на основе данных дифракции синхротронного излучения показало хорошее соответствие предложенной модели и экспериментальных данных.

На данном этапе работы изучалась возможность получения твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  с различным соотношением  $\text{Nd}/\text{Ca}$ . При  $x = 0$  был получен однофазный сложный оксид  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  с ромбически искажённой структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Замещение неодима на кальций в данном соединении приводит к получению однофазных образцов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  вплоть до значения  $y = 0,5$  (состав  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ ). Таким образом, установлено, что при 1100 °С в области составов  $y = 0-0,5$  существует непрерывный ряд твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$ .

Уточнение методом Ритвельда данных дифракции синхротронного излучения позволило обнаружить наличие в данной системе нескольких модификаций структуры  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  в зависимости от состава (Рис. 2). Изменение соотношения  $\text{Nd}/\text{Ca}$  в ряду твёрдых растворов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  приводит к последовательному изменению структурных модификаций:  $\text{Cmce} \rightarrow \text{I4/mmm} \rightarrow \text{Fmmm}$ . При этом при  $y \leq 0,2$  наблюдается появление междоузельных атомов кислорода, что может указывать на положительную кислородную нестехиометрию. Кроме того, известно, что количество сверхстехиометрического кислорода в подобных соединениях может влиять на наблюдаемый тип кристаллической структуры.

Линейная зависимость объёма элементарной ячейки  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  от состава указывает на то, что, несмотря на наличие в системе нескольких структурных модификаций, полученные никелаты неодима-кальция являются членами непрерывного ряда твёрдых растворов со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Чтобы объяснить наблюдаемый эффект изменения модификаций структуры  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  при изменении состава твёрдого раствора  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$ , было проведено определение кислородной стехиометрии полученных соединений методом йодометрического титрования. Установлено, что с уменьшением содержания кальция значение избытка кислорода монотонно увеличивается: для  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  содержание кислорода соответствует стехиометрическому, тогда как образцу без кальция отвечает состав  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.21}$ .



**Рис. 2.** Данные уточнения структуры  $Nd_{2-y}Ca_yNiO_4$  методом Ритвельда: зависимости объёма элементарной ячейки, а также параметров  $a$  и  $b$  от содержания кальция; цифрами 1, 2 и 3 обозначены области существования различных модификаций структуры  $K_2NiF_4$ , соответствующие изображения структур приведены в нижней части рисунка.

Обнаруженная зависимость хорошо согласуется с данными уточнения кристаллической структуры  $Nd_{2-y}Ca_yNiO_4$ , где по мере уменьшения  $x$  обнаруживается дополнительный кислород в междуузельных позициях. Кроме того, наблюдаемое чередование структур  $Cmce \rightarrow I4/mmm \rightarrow Fmmm$ , может быть связано также с увеличением количества кислорода при уменьшении содержания кальция.

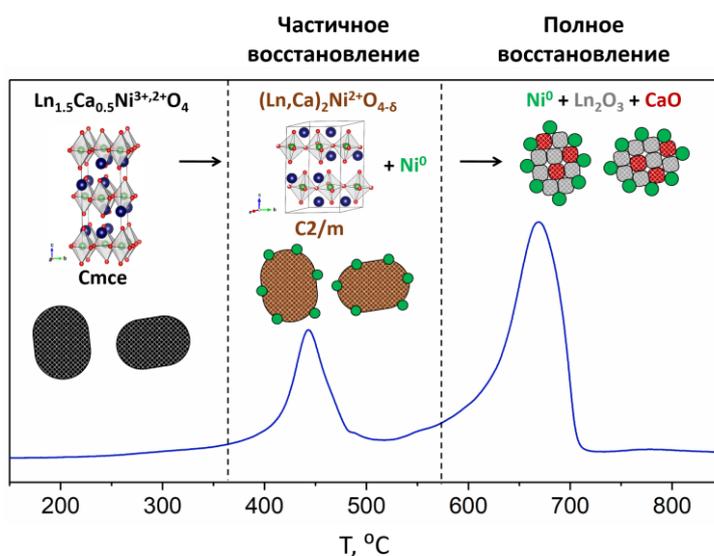
## 2. Взаимодействие сложных никелатов с водородом

В ходе проведённых исследований в данной работе удалось установить последовательность химических и морфологических превращений, происходящих при взаимодействии никелатов со структурой  $K_2NiF_4$  с водородом при различных температурах. Данное взаимодействие включает в себя две стадии, характеризующиеся отчётливыми максимумами на кривой термопрограммируемого восстановления водородом. Изучение восстановления  $Nd_{1.5}Ca_{0.5}NiO_4$  методами *in situ* дифракции синхротронного излучения и спектроскопии XANES и EXAFS позволило идентифицировать изменения фазового состава и химического состояния никеля, сопровождающие поглощение водорода (Рис. 3). Первая стадия – частичное восстановление – обусловлена восстановлением имеющегося в структуре исходного оксида  $Ni^{3+}$  до  $Ni^{2+}$  с образованием сложного оксида с искажённой перовскитоподобной

структурой по двухфазному механизму. Данная структура, по-видимому, характеризуется значительным количеством дефектов как в анионной, так и в катионной подрешётках. Изучение продуктов восстановления методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что микроморфология кристаллитов сложного оксида при этом не претерпевает существенных изменений. Одновременно с этим происходит выделение наночастиц металлического никеля, локализованных на поверхности сложнооксидных кристаллитов и образование нанокompозита  $\text{Ni}^0/(\text{Nd,Ca})_2\text{Ni}_x\text{O}_y$ .

Вторая стадия – полное восстановление – сопровождается разрушением структуры перовскитоподобного оксида и образованием нанокompозита  $\text{Ni}^0/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$ , характеризующегося высокой степенью однородности распределения компонентов. При этом кристаллиты оксидов РЗЭ и кальция образуют плотные агломераты, наследующие морфологию частиц исходного сложного оксида, а наночастицы металлического никеля равномерно распределены по поверхности этих агломератов. Образующийся при этом металлооксидный интерфейс характеризуется структурой, аналогичной структуре продуктов восстановления переходных металлов в режиме *exsolution*, описанного в литературе. Данная микроструктура нанокompозита, по-видимому, должна обеспечивать его высокую устойчивость как к спеканию наночастиц, так и к отравлению их поверхности углеродом в ходе каталитических реакций.

Необходимо отметить, что данная последовательность превращений, наблюдаемая для взаимодействия никелата неодима-кальция с водородом, по-видимому, носит универсальный характер и может наблюдаться для никелатов другого состава, обладающих аналогичной структурой. Так, исследование восстановления никелатов  $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  и  $\text{Eu}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  методами ТПВ и рентгеновской дифракции показывает, что для указанных соединений также наблюдаются два пика поглощения водорода. В этих случаях отжиг в условиях частичного восстановления так же приводит к образованию дефектных перовскитоподобных структур, а продукты синтеза так же реагируют на внешнее магнитное поле, что косвенно подтверждает образование фазы металлического никеля, обладающего ферромагнитными свойствами при комнатной температуре. Отжиг  $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  и  $\text{Eu}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  в условиях полного восстановления приводит к образованию многофазных образцов, состоящих из оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  или  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и никеля.



**Рис. 3** Схема химических и морфологических превращений при восстановлении  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ .

В следующих главах данной работы будут обсуждаться примеры направленного синтеза нанокompозитных катализаторов, при этом значительная часть экспериментальных данных будет касаться использования режима полного восстановления. Это обусловлено тем, что реакции ПОМ и УКМ реализуются при достаточно высоких температурах, при которых могут сохранять стабильность только указанные продукты.

### 3. Катализаторы ПОМ на основе $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

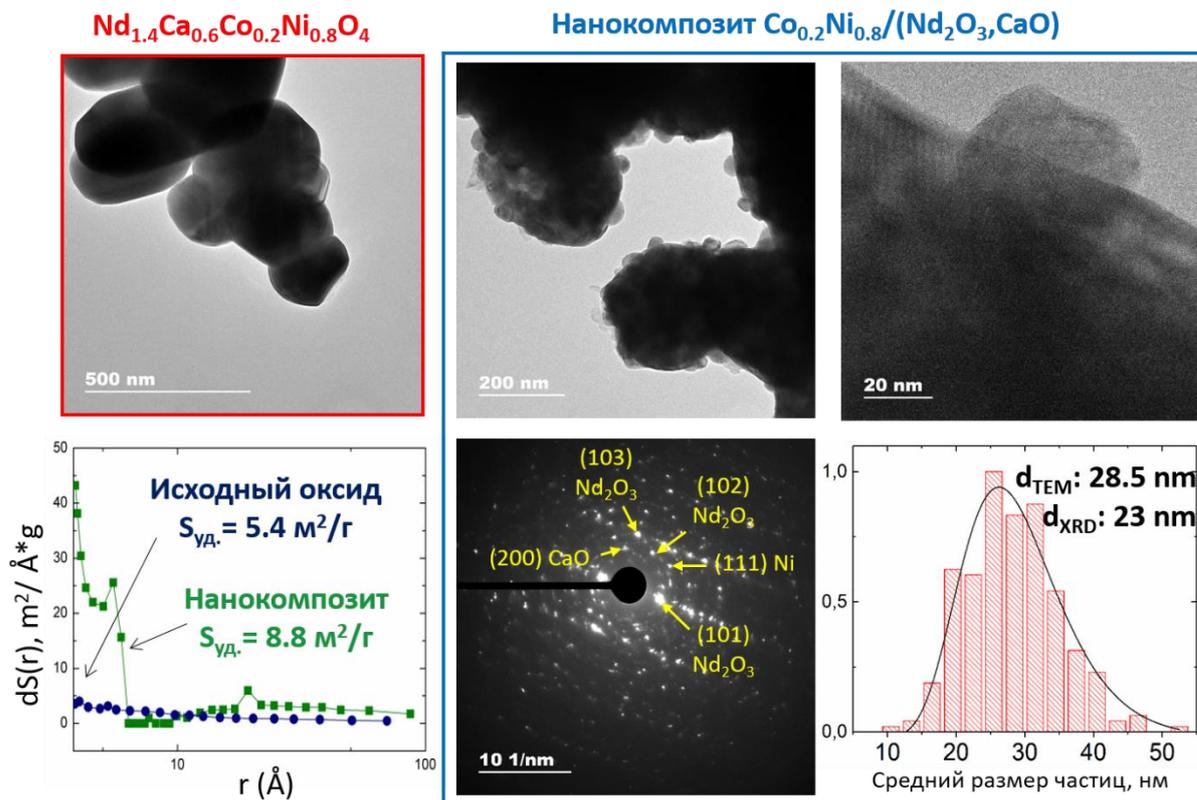
На данном этапе работы были получены биметаллические катализаторы ПОМ на основе продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ . Чтобы оценить условия восстановительного разложения смешанных кобальтитов-никелатов, использовался метод термопрограммируемого восстановления (ТПВ). При этом установлено, что при замещении кобальта на никель в  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  наблюдается смещение максимума полного восстановления в область более низких температур. Это может свидетельствовать о более низкой стабильности никелатов при нагревании в восстановительной среде.

Для обеспечения полного восстановления всех сложных оксидов их термическую обработку проводили в потоке  $\text{H}_2$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления во всех случаях подтвердил образование индивидуальных оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , а также металлической фазы с ГЦК структурой. Данная фаза, по-видимому, является твёрдым раствором  $\text{Co}(\text{Ni})$ , что согласуется с фазовой диаграммой системы  $\text{Co-Ni}$  при высоких температурах.

Изучение морфологии полученных композитов проводили методом ПЭМ (Рис. 4). Сложнооксидные прекурсоры состоят из монолитных ограненных частиц размером 400–600 нм. Продукты восстановления данных соединений состоят из плотных поликристаллических агломератов плотно упакованных наночастиц различных продуктов восстановления. Поверхность агломератов покрыта изолированными сферическими наночастицами. Индексирование данных электронной дифракции композитов выявило фазовый состав, аналогичный данным рентгеновской дифракции. Сравнение карт распределения различных элементов, полученных с помощью метода HAADF STEM, совмещённого с EDX, показывает, что сферические наночастицы состоят из равномерно распределённых кобальта и никеля при отсутствии следов их сегрегации внутри частиц. Помимо частиц  $\text{Co}(\text{Ni})$ , продукты полного восстановления включают в себя плотные агломераты кристаллитов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . Эти плотные образования наследуют форму, размер и способ агломерации кристаллитов чистого сложного оксида. Данные особенности показывают, что морфология нанокompозита в значительной степени контролируется морфологией оксидного прекурсора.

Таким образом, несмотря на полное разрушение исходной кристаллической структуры  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , микроструктура продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  характеризуется достаточно равномерным распределением активных компонентов на поверхности композита и прочными контактами металл-оксид. При этом изменение соотношения  $\text{Nd}/\text{Ca}$  и  $\text{Co}/\text{Ni}$  в сложных оксидах не оказывает значительного влияния на микроморфологию продуктов их восстановления.

Анализ каталитической активности и селективности металл-оксидных нанокompозитов, полученных высокотемпературным восстановлением  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , выявил существенное различие в их свойствах. Образцы с низким содержанием никеля ( $x = 0$  и  $x = 0,2$ ) демонстрируют довольно умеренную каталитическую активность и селективность по  $\text{CO}$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , которая падает при более низких температурах.



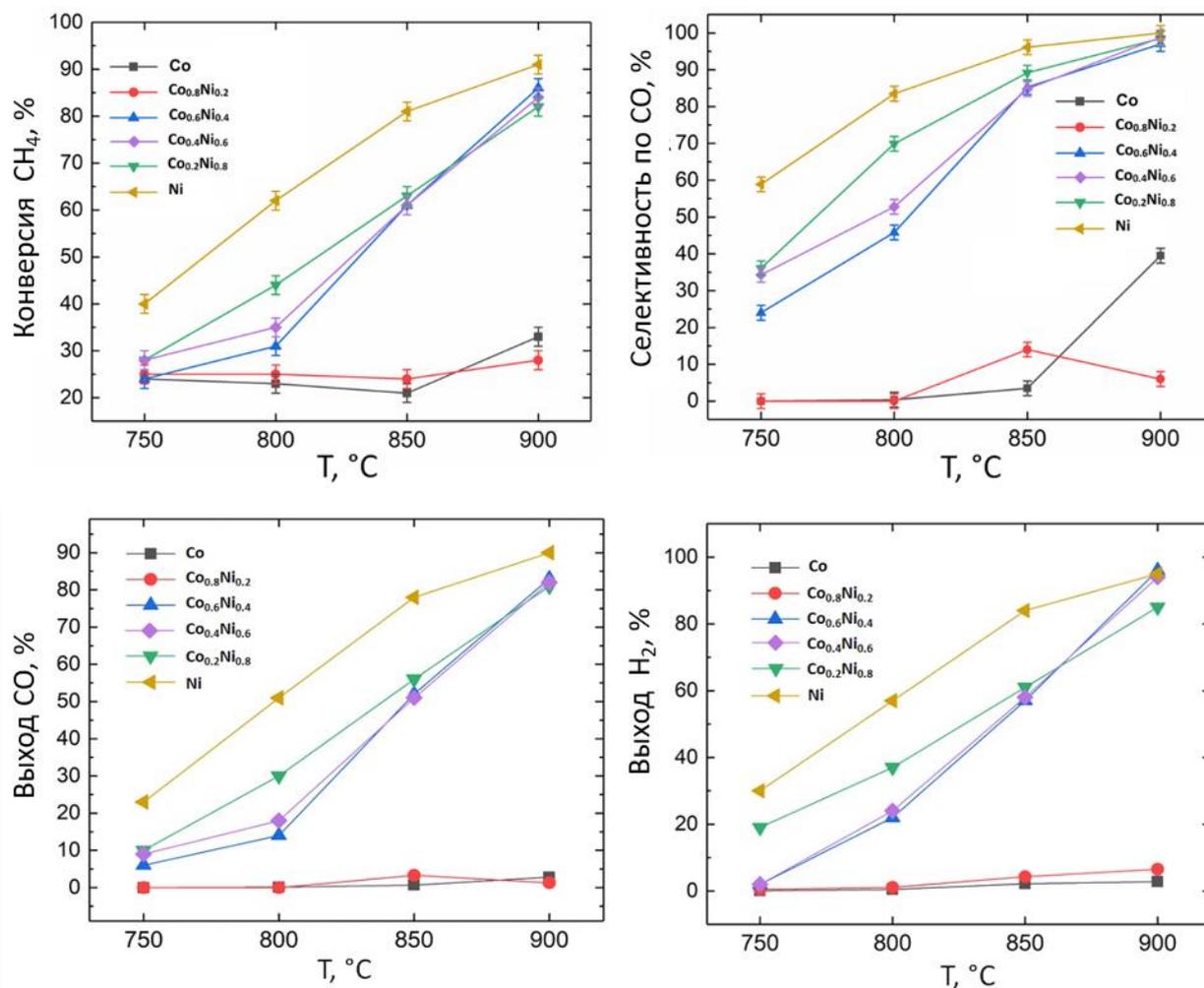
**Рис. 4** Данные ПЭМ для исходного  $\text{Nd}_{1.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{3.96}$  и продуктов его восстановления.

Все образцы со значительным количеством никеля в составе ( $x \geq 0,4$ ) демонстрируют почти одинаковую конверсию метана 80–90% и практически 100% селективность по СО при 900 °С (Рис. 5). Разница в каталитических характеристиках образцов этой группы проявляется при более низких температурах. Как активность, так и селективность этих катализаторов снижаются с понижением температуры, но скорость этого снижения различна. Более высокая каталитическая активность и селективность при пониженных температурах наблюдается у наноконкомпозитов с  $x = 1$ , полученных восстановлением  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ . Кобальтсодержащие композиты демонстрируют значительную, но немного более низкую активность и селективность при пониженных температурах. Несмотря на довольно низкую активность, их селективность по СО остается значительной даже при 750 °С.

Рентгенофазовый анализ отработанных катализаторов после реакции при 750 °С показал значительные изменения их фазового состава. В образце с  $x = 1$  никель представлен в виде смеси металлического никеля и оксида NiO, что согласуется с данными по окислению продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  в условиях ПОМ при схожих температурах. В остальных образцах рефлексов металлической фазы не обнаружено, переходные металлы находились в форме оксидов. Во всех образцах были обнаружены также фазы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и CaO.

Наиболее интересной особенностью образцов с  $x \leq 0,6$  является появление интенсивных пиков, принадлежащих исходным сложным оксидам со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Большая часть этих пиков, по-видимому, связана с вновь образовавшимся твёрдым раствором  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , тогда как образцы с максимальным количеством кобальта

( $x = 0$  и  $x = 0,2$ ) содержат значительное количество перовскита  $\text{NdCoO}_3$ . Этот легко образующийся сложный оксид наблюдается в качестве промежуточного продукта реакции при синтезе  $\text{NdCaCoO}_4$

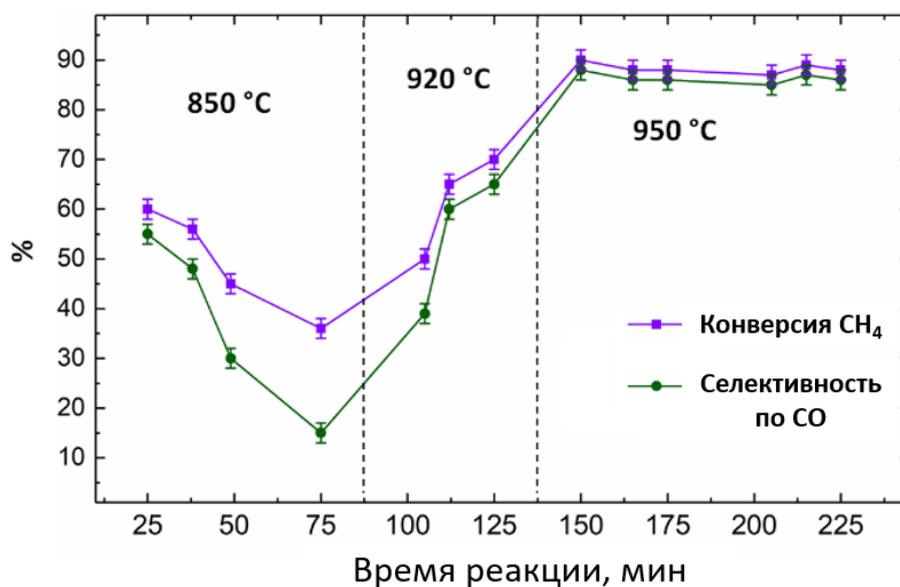


**Рис. 5.** Каталитические свойства продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  в реакции ПОМ

Различный состав продуктов твердофазных реакций в нанокompозитах с различным соотношением  $\text{Co}/\text{Ni}$  можно объяснить разной стабильностью состояний окисления  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{Me}^{3+}$  для кобальта и никеля. Сравнительно легкое окисление кобальта до  $\text{Co}^{3+}$  приводит к быстрому образованию фазы  $\text{NdCoO}_3$ , поскольку структура перовскитов  $\text{ABO}_3$  требует присутствия  $\text{Me}^{3+}$  в положении В. Дальнейшее образование  $\text{NdCaCoO}_4$  из перовскитов осложняется высокой термодинамической стабильностью и низкой реакционной способностью  $\text{NdCoO}_3$ .  $\text{Ni}^{3+}$  менее стабилен при повышенных температурах, следовательно, образование никельсодержащего перовскита  $\text{Nd}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_3$  в данных условиях затруднено. Эти ограничения не касаются фаз  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ , где наблюдается смесь  $\text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

Стоит отметить, что наблюдаемый процесс вторичного фазообразования прекурсора, называемый ресинтезом, протекает достаточно быстро. Нанокompозит, полученный восстановлением  $\text{NdCaCoO}_4$  демонстрирует значительную каталитическую активность и селективность при  $T = 850$  °C в течение первых нескольких минут (Рис.6). Однако дальнейшее пребывание катализатора в условиях ПОМ при той же температуре реакции (850 °C) вызывает резкое падение каталитической активности этого материала в

течение относительно короткого периода времени. При этом нагрев до  $T = 920 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к полному восстановлению каталитических характеристик.



**Рис. 6** Зависимость конверсии и селективности ПОМ от времени при различных температурах для продукта восстановления  $\text{NdCaCoO}_4$

#### 4. Катализаторы УКМ и ПОМ на основе $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$

Так же, как и в предыдущем случае, для получения металлооксидных наноконкомпозитов на основе никеля использовали восстановление сложных оксидов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  ( $y = 0-0.4$ ) водородом при повышенных температурах. Профили ТПВ всех исследуемых образцов также содержат два четко выраженных пика поглощения водорода (Рис. 7). При этом из полученных данных видно, что начало второго пика, отвечающего процессу полного восстановления, систематически сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении содержания кальция, что указывает на повышение стабильности  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  в восстановительных условиях.

Восстановление сложнооксидных прекурсоров проводили в токе водорода при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. По данным рентгенофазового анализа, во всех случаях продукты восстановления содержат только фазы индивидуальных оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  (в случае кальцийсодержащих образцов), а также металлический никель с ГЦК структурой. При этом рефлексов исходных оксидных фаз и промежуточных продуктов восстановления не обнаружено.

Для исследования морфологии полученных композитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ). Анализ изображений РЭМ исходных соединений  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  показал, что порошки оксидных прекурсоров состоят из кристаллитов размером 200-400 нм, объединенных в более крупные агломераты. Следует отметить, что как размер кристаллитов, так и степень их агломерации не демонстрируют значительной зависимости от отношения  $\text{Nd}/\text{Ca}$  (Рис.8). Согласно данным РЭМ для композитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$ , их морфология схожа с морфологией исходных оксидов  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$ . Однако, в отличие от гладкой поверхности зерен прекурсоров,

поверхность восстановленных образцов равномерно покрыта наночастицами сферической формы, по-видимому, относящиеся к металлическому никелю.

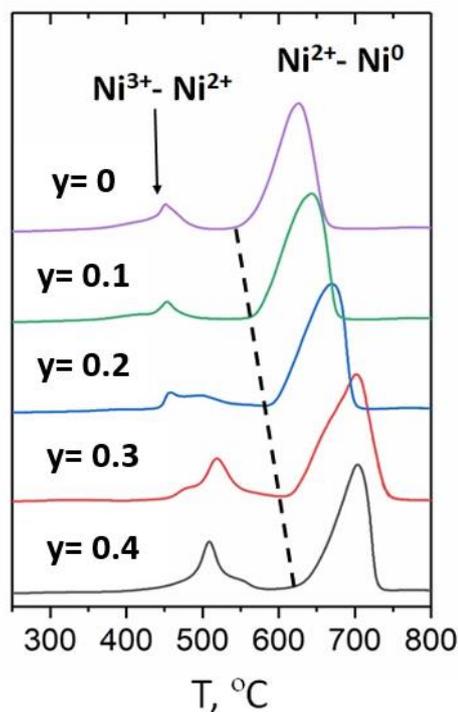


Рис. 7. Данные ТПВ для  $Nd_{2-y}Ca_yNiO_4$

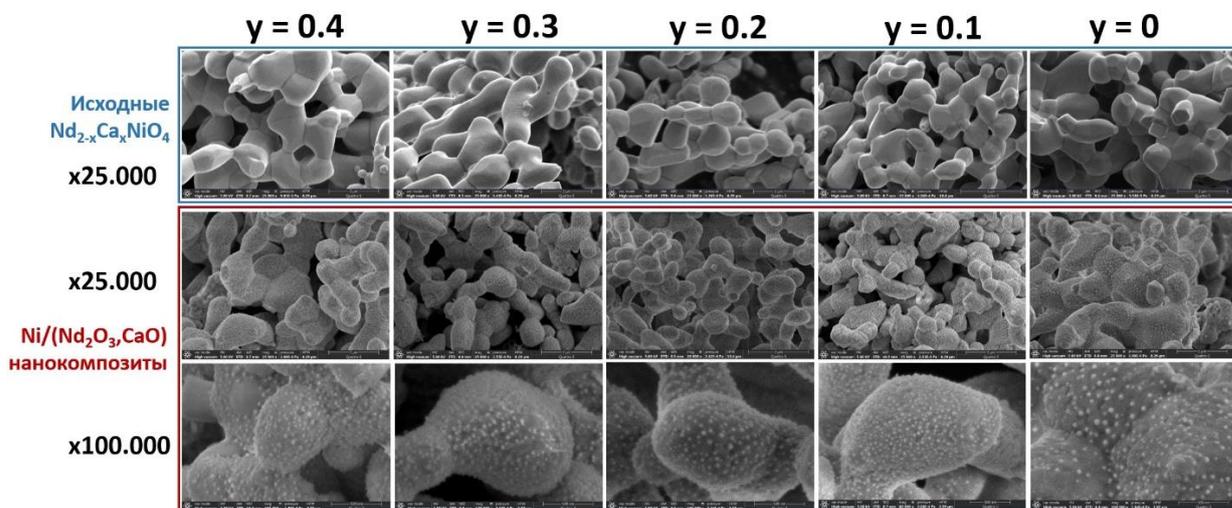


Рис. 8 Микрофотографии РЭМ продуктов восстановления  $Nd_{2-y}Ca_yNiO_4$  с различным соотношением Nd/Ca.

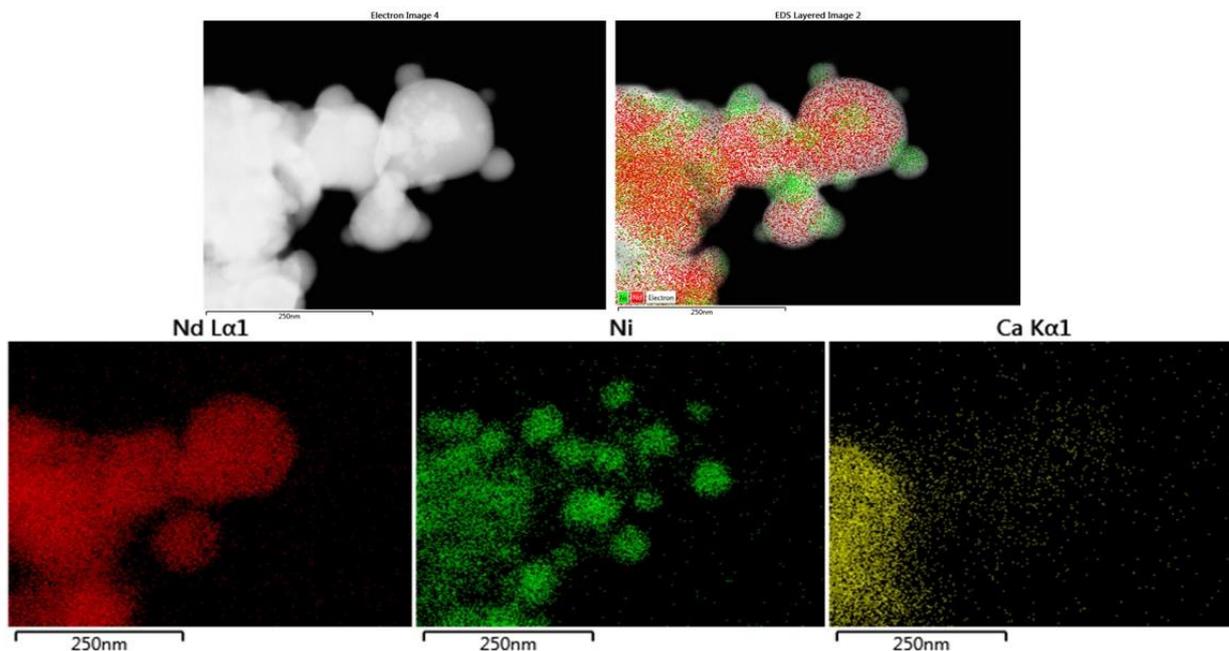
Более детальное исследования микроструктуры  $Ni/(Nd_2O_3, CaO)$  было проведено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Полученные результаты согласуются с соответствующими результатами морфологического исследования методом растровой микроскопии. Из полученных микрофотографий видно, что образцы состоят из крупных кристаллитов, равномерно покрытых отдельными наночастицами, которые частично погружены под поверхность оксидной части. Фазовый состав нанокomпозитов, полученный из данных электронной дифракции, совпадает с результатами

рентгенофазового анализа – дифракционная картина содержит множественные отражения  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и металлического никеля.

Измерения HAADF STEM в сочетании с элементным картированием методом EDX для продукта полного восстановления  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$  показали полное сходство с продуктами восстановления  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ . Показано, что неодим и кальций равномерно распределены в больших плотных агломератах, представляющих собой оксидные части композита. Напротив, карта распределения никеля демонстрирует сегрегацию переходного металла в сферических наночастицах на поверхности оксидных агломератов (Рис.9).

Каталитические свойства композитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  с различным соотношением  $\text{Nd}/\text{Ca}$  в реакции УКМ были исследованы при различных температурах. При  $T > 600^\circ\text{C}$  все образцы продемонстрировали высокие значения выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  увеличиваются с увеличением температуры от  $\sim 20\%$  для  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  до  $\sim 90\%$  при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав отработанного катализатора исследовали методом рентгеновской дифракции *ex situ*, проведенной для образцов, охлажденных в токе азота после реакции УКМ при соответствующих температурах. Сравнение дифрактограмм композитов на основе  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$  после реакции при  $600, 700$  и  $800^\circ\text{C}$  показало, что катализатор оставался химически стабильным во всем исследованном диапазоне температур.



**Рис. 9** Карта распределения элементов в продукте восстановления  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$

Полученные нанокompозиты  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  также продемонстрировали значительную каталитическую активность в реакции ПОМ. В этом случае температурная зависимость каталитической активности и фазового состава нанокompозита оказалась более сложной. При  $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$  все материалы продемонстрировали высокие значения выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Однако при  $T \leq 700^\circ\text{C}$  селективность по  $\text{CO}$  существенно уменьшилась, что привело к появлению заметного количества  $\text{CO}_2$  среди продуктов реакции.

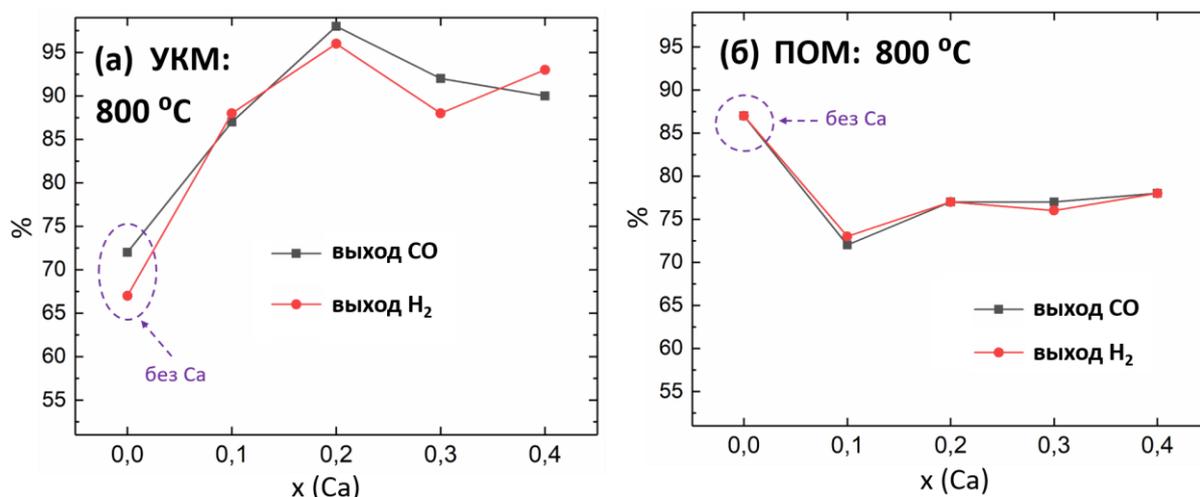
Согласно данным рентгеновской дифракции *ex situ* для катализатора, полученного восстановлением  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$ , высокая активность ПОМ при 800 °С обусловлена присутствием никеля исключительно в виде металлических наночастиц, а также фаз  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ . При 700 °С частицы  $\text{Ni}$  подверглись частичному окислению – в этом образце, наряду с  $\text{Ni}^0$ , наблюдалось присутствие заметных количеств  $\text{NiO}$ . Именно данный эффект окисления активного компонента, вероятно, приводит к изменению селективности каталитической реакции. При 600 °С никель в композите присутствует только в виде фазы  $\text{NiO}$ .

Принимая во внимание тот факт, что газовая среда реакции ПОМ содержит как окислительный ( $\text{O}_2$ ), так и восстановительный ( $\text{CH}_4$ ) агенты, можно ожидать изменения окислительно-восстановительных свойств реакционной среды при снижении температуры ПОМ от восстановительных к окислительным. При температурах 800-900 °С среда является восстановительной, и нанокompозит  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  остается химически стабильным. Однако при более низких температурах (500-600 °С) окислительные свойства реакционной смеси становятся доминирующими, и металлический никель окисляется до  $\text{NiO}$ . Следовательно, полученные нанокompозиты химически стабильны в условиях ПОМ при 800-900 °С, обеспечивая высокий выход синтез-газа, тогда как никель в оксидной форме катализирует полное окисление метана при более низких температурах.

Следует отметить, что при 800 °С все полученные нанокompозиты продемонстрировали высокую каталитическую активность и селективность как в реакции УКМ, так и в реакции ПОМ. При этом данная серия образцов с различным соотношением  $\text{Nd}/\text{Ca}$  характеризуется одинаковым фазовым составом и морфологией частиц. Следовательно, наблюдаемое различие в их каталитических характеристиках в реакциях УКМ и ПОМ может быть обусловлено различным соотношением  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  в композитах.

Зависимость выхода синтез-газа при 800 °С от соотношения  $\text{Nd}/\text{Ca}$  для реакции УКМ не является монотонной. Композит  $\text{Ni}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ , не содержащий  $\text{CaO}$ , продемонстрировал ~70% выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , в то время как замещение неодима на кальций в  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  привело к значительному увеличению его активности (Рис. 10а). Следовательно, введение даже небольших количеств  $\text{CaO}$  в катализатор ( $y = 0,1$ ) обеспечивает заметное увеличение активности УКМ, в то время как дальнейшее уменьшение отношения  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  практически не влияет на каталитические характеристики композита.

Как и в случае с УКМ, степень замещения неодима на кальций в  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  оказывает влияние на каталитическую активность получаемых композитов в реакции ПОМ. Сравнение выходов  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  при 800 °С для  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  с различным содержанием  $\text{Ca}$  представлено на рис. 10б. В отличие от углекислотной конверсии, в кислородной конверсии метана композит  $\text{Ni}/\text{Nd}_2\text{O}_3$  продемонстрировал наибольшую активность. Для продуктов разложения  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$  наблюдался выход синтез-газа 87%, тогда как соответствующие выходы для кальцийсодержащих образцов не превышали 76%.



**Рис. 10** Сравнение выходов синтез-газа в реакциях УКМ (а) и ПОМ (б) для катализаторов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) с различным содержанием кальция при 800 °С

Противоположное влияние CaO на каталитическую активность композитов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) в реакциях УКМ и ПОМ (Рис. 10) может быть объяснено особенностями механизмов реакций. Согласно существующим моделям реакции УКМ, ее можно разделить на три основных этапа: хемосорбция CO<sub>2</sub> на поверхности основного оксида; диссоциация CH<sub>4</sub> на металлической поверхности никеля с образованием активных форм Н и С; взаимодействие этих частиц с хемосорбированным CO<sub>2</sub> на границе раздела металл-оксид. Замещение Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на CaO в композите способствует увеличению основности оксидной подложки и, таким образом, улучшает хемосорбцию CO<sub>2</sub>. Следовательно, кальцийсодержащие композиты Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) характеризуются более эффективной активацией CO<sub>2</sub>, обеспечивающей лучшую каталитическую активность в реакции УКМ.

Механизм реакции ПОМ на металлооксидных композитных катализаторах часто предполагается в виде двухэтапного процесса. Первым шагом является полное окисление CH<sub>4</sub> до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на поверхности оксида. Молекулы CO<sub>2</sub> в этом случае также могут захватываться основными центрами. На втором этапе адсорбированный CO<sub>2</sub> реагирует с адсорбированным CH<sub>4</sub> на границе металл-оксид. Эффективность этого процесса также связана с эффективностью хемосорбции CO<sub>2</sub>. Однако, согласно многочисленным исследованиям катализаторов на основе перовскитов, роль основной части композита в этом случае часто эффективно играют оксиды редкоземельных элементов. Более высокая основность частиц CaO может привести к слишком сильной хемосорбции CO<sub>2</sub>, что затруднит его дальнейшее взаимодействие с полупродуктами реакции. Данный эффект может быть причиной небольшого снижения активности ПОМ для Ca-содержащих композитов.

## 5. Катализаторы реакции Сабатье на основе Nd<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>NiO<sub>4</sub>

Поскольку каталитическое гидрирование CO<sub>2</sub> протекает при сравнительно низких температурах (350-500 °С), существенную роль должны играть высокая удельная поверхность материала и высокая степень дисперсности активных частиц металлического никеля при значительной однородности распределения компонентов композита. В данной

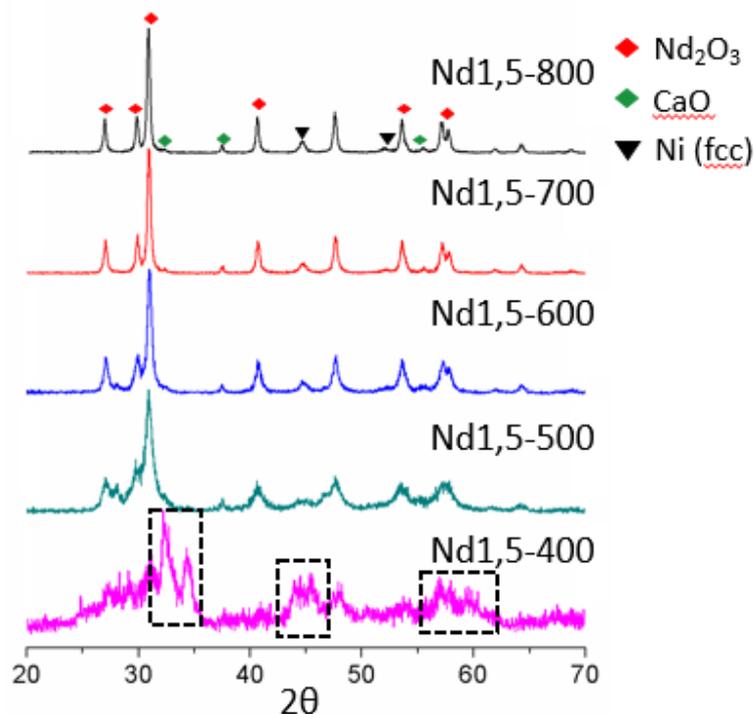
работе для синтеза катализаторов реакции Сабатье использовался процесс восстановительного разложения  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ .

Первым этапом исследования было установление влияния температуры синтеза исходного  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  на его морфологию и условия восстановительного разложения. Если для получения  $\text{NdCaCoO}_4$  необходима температура не менее  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , то однофазный никелат неодима-кальция можно получить термическим разложением криохимического прекурсора на воздухе и при более низких температурах. Анализ уширения рефлексов на дифрактограмме образца, полученного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , методом Шерера показывает, что средний размер кристаллитов в данном образце составляет  $24\text{ нм}$ . Согласно данным РЭМ и дифракции электронов, образец  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4\text{-}600$  представляет собой порошок, состоящий из плотных агрегатов частиц. Статистическая обработка микрофотографий показала, что распределение частиц образца по размерам является логарифмически нормальным; среднее значение составляет  $19,1 \pm 0,25\text{ нм}$ , что согласуется с данными, полученными методом Шерера. Таким образом, уменьшение температуры отжига при криохимическом синтезе  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  с  $900$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению среднего размера частиц сложного оксида с  $200\text{-}300\text{ нм}$  до  $\sim 20\text{ нм}$  при сохранении характера их агрегации.

Для определения оптимальных условий восстановительного разложения образцы  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4\text{-}600$  и  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4\text{-}900$  были исследованы методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) в потоке  $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ . Установлено, что в случае  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4\text{-}600$  оба пика поглощения водорода систематически сдвинуты на  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  в область более низких температур по сравнению с  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4\text{-}900$ . При этом, согласно данным РФА, в обоих случаях продуктами полного восстановительного разложения  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  являются оксиды  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$ , а также металлический никель  $\text{Ni}^0$  с кубической структурой. Следовательно, восстановительное разложение  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  в токе смеси  $10\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  при  $T \sim 600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет получать металлооксидные композиты, содержащие ультрадисперсный металлический никель. Таким образом, одним из параметров, определяющих микроструктуру нанокompозита, является температура синтеза исходного  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ . Для изучения данного параметра были синтезированы нанокompозиты при одной температуре восстановления –  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , но различных температурах получения сложнооксидного прекурсора –  $600$  и  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (образцы  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}600\text{-}800$  и  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}900\text{-}800$ , соответственно).

По данным рентенофазового анализа, полученные композиты  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}600\text{-}800$  и  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}900\text{-}800$  состоят из металлического никеля и оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  (Рис. 11). Рефлексы, отвечающие исходной фазе  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ , на дифрактограммах отсутствуют, что говорит о полном восстановлении сложнооксидного прекурсора в данных условиях.

Исследование полученных композитов методом ПЭМ показало значительное сходство их микроструктуры как с точки зрения размеров частиц, так и с точки зрения степени агломерации. Статистическая обработка полученных данных также продемонстрировала схожесть средних размеров частиц металлического никеля на поверхности, они составили  $32,5\text{ нм}$  для  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}600\text{-}800$  и  $28,1\text{ нм}$  для  $\text{Nd}_{1,5}\text{-}900\text{-}800$ .



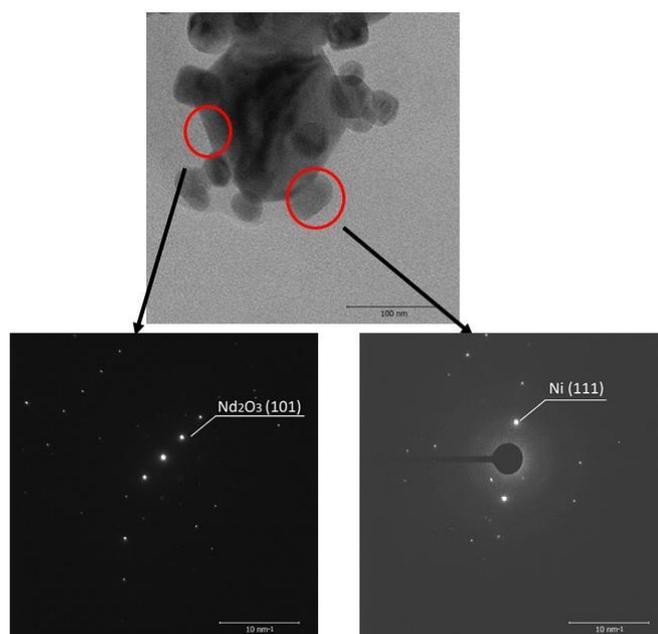
**Рис.11** – Дифрактограммы восстановленных образцов Nd<sub>1,5</sub>-600-“t”.

Значения удельной поверхности для образцов Nd<sub>1,5</sub>- 600-800 и Nd<sub>1,5</sub>- 900-800, полученные методом БЭТ, составили 10,66 и 4,83 см<sup>3</sup>/г соответственно. Столь значительная разница при одинаковых температуре и продолжительности восстановления, по-видимому, указывает на существенное влияние температуры синтеза исходного Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub> не только на размер частиц металла, но и на внутреннее строение оксидных агломератов. Принимая во внимание, что средние размеры частиц Ni<sup>0</sup> на поверхности практически совпадают, вклад в увеличение удельной поверхности могут вносить пустоты в упаковке оксидных агломератов, состоящих из кристаллитов Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. Это подтверждается появлением максимума на распределении пор по размерам для образца Nd<sub>1,5</sub>- 600-800, который, по-видимому, соответствует межкристаллитным пустотам в оксидных агломератах. Следовательно, более низкая температура синтеза исходного сложного оксида при одинаковой температуре восстановления приводит к образованию более «рыхлых» композитов, обладающих большей удельной поверхностью и пористостью при сопоставимых средних значениях размеров частиц металла.

Для изучения влияния температуры восстановления на фазовый состав и микроструктуру нанокompозитов была синтезирована серия образцов восстановительным разложением в диапазоне температур 400-800 °С образца Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub>, полученного при 600 °С. Согласно данным рентгенофазового анализа, для всех исследованных образцов наблюдается полное восстановление – композиты состоят из оксидов Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO, а также металлического никеля. Исключением является образец, полученный восстановлением при 400 °С. На его дифрактограмме наблюдаются группы рефлексов, отвечающие исходному никелату со структурой K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. В связи с этим в дальнейшем будут рассматриваться только продукты полного восстановления, полученные при 500-800 °С.

Детальные сведения о микроструктуре нанокompозитов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) были получены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Согласно полученным данным, все образцы обладают типичной микроструктурой продуктов полного восстановления. Они представляют собой достаточно крупные агрегаты размером более 100 нм, на поверхности которых расположены более мелкие частицы, относящиеся к металлическому никелю.

С помощью селекторной апертурной диафрагмы на изображении были выделены области, однозначно относящиеся к разным фазам, и сняты изображения дифракции электронов (Рис. 12). Обработка данных электронной дифракции и соотнесение их со структурными данными вероятных продуктов реакции позволили определить, что крупные агрегаты состоят из оксида неодима ( $d=2.9 \text{ \AA}$  (101)), на поверхности которого располагаются более мелкие частицы металлического никеля ( $d=2.04 \text{ \AA}$  (111)).

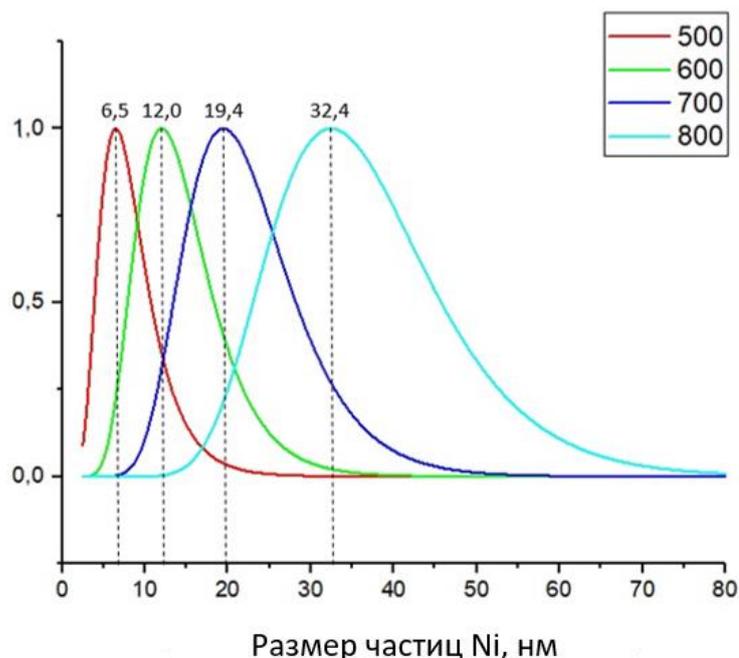


**Рис.12** – Данные ПЭМ и электронной дифракции для образца Nd<sub>1,5</sub>-600-700

Результаты статистической обработки распределения частиц металлического никеля по размерам по данным ПЭМ приведены на рис 13. Из приведённых распределений видно, что при последовательном снижении температуры восстановления Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub> наблюдается монотонное уменьшение средних размеров металлических частиц с 32.4 нм для Nd<sub>1,5</sub>-600-800 до 6.5 нм для Nd<sub>1,5</sub>-600-500.

С использованием режима просвечивающей растровой электронной микроскопии и детектора высокоуглового рассеяния электронов было получено изображение образца Nd<sub>1,5</sub> 600-700 в элементном контрасте с одновременным накоплением EDX сигнала, что позволило построить карту распределения элементов в образце.

Как и для описанных в предыдущих разделах нанокompозитов, проведенное исследование показало, что полученный образец состоит из крупных агрегированных частиц оксидов неодима и кальция размером около 100 нм, на поверхности которых находятся равномерно распределенные наноразмерные частицы металлического никеля (~20 нм).



**Рис.13** – Распределение частиц никеля по размерам для образцов Nd1,5-600-500, Nd1,5-600-600, Nd1,5-600-700, Nd1,5-600-800.

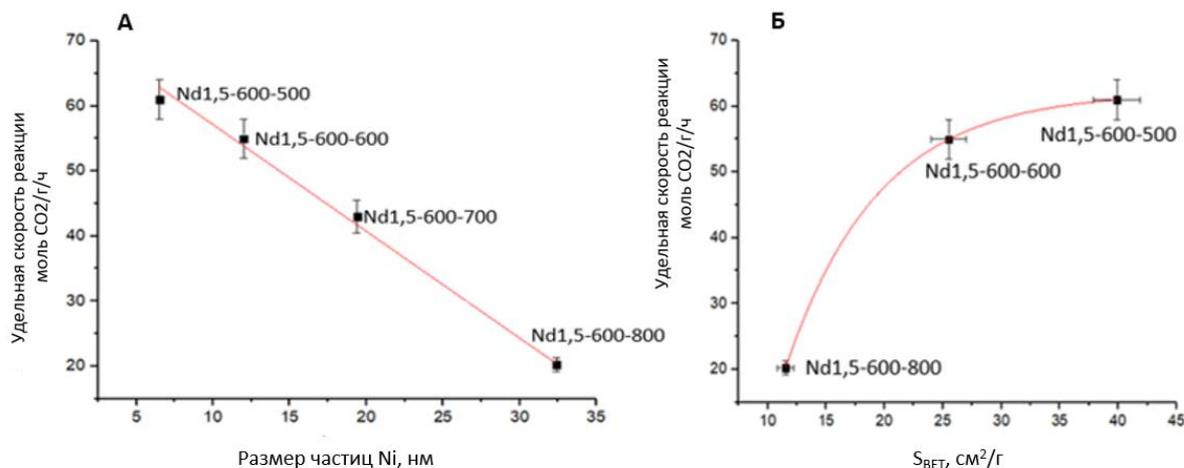
Для определения удельной поверхности и пористости композитов Ni/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) использовали низкотемпературную сорбцию азота. Установлено, что снижение температуры восстановления прекурсора приводит к значительному увеличению удельной поверхности получаемого нанокompозита с 10,7 м<sup>2</sup>/г для Nd1,5-600-800 до 40 м<sup>2</sup>/г для Nd1,5-600-500.

Анализ сорбционных данных методом ВЖН показал, что последовательное снижение температуры восстановления приводит к существенному увеличению пористости материалов. Восстановление при 700 °С приводит к появлению максимума на кривой распределения пор по размерам, соответствующего десяткам нанометров. При дальнейшем снижении температуры синтеза интенсивность максимума существенно возрастает, при этом наблюдается увеличение среднего диаметра пор. Таким образом, снижение температуры восстановления Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub> приводит как к уменьшению размеров наночастиц никеля в образующихся композитах, так и к значительному увеличению удельной поверхности и пористости материалов.

В ходе каталитических испытаний были определены зависимости активности и селективности материалов от температуры. Сравнение активности и селективности в реакции Сабатье для образцов Nd1,5- 600-800 и Nd1,5- 900-800 продемонстрировало исключительно большое влияние температуры синтеза прекурсора на каталитические свойства. Для образца Nd1,5- 900-800 наблюдается достаточно низкая скорость реакции и низкая селективность даже при температуре реакции более 340 °С. В то же время для всех катализаторов, полученных из прекурсора, синтезированного при 600 °С, наблюдаются высокие скорости реакции гидрогенолиза и высокие селективности по метану, составившие более 90%. Таким образом, снижение температуры восстановления приводит к систематическому к увеличению каталитической активности.

Полученные данные хорошо согласуются с описанной ранее тенденцией увеличения удельной поверхности и уменьшения размеров частиц при понижении температуры восстановительного разложения. Наблюдаемая линейная корреляция между

размером частиц и каталитической активностью (Рис. 14) является примером проявления размерного эффекта, по-видимому, связанного с изменением числа доступных для реагирующих молекул активных центров. Данный вид зависимости указывает на то, что в каталитической реакции участвует вся доступная поверхность никеля.



**Рис.14** – Зависимости скорости реакции Сабатье при температуре 280 °С от размера частиц металлического никеля (А) и удельной поверхности (Б).

Таким образом, в данной работе показана возможность применения метода восстановительного разложения сложнооксидного прекурсора для получения композитных металлооксидных катализаторов реакции Сабатье. Полученные катализаторы обладают высокими значениями активности и селективности по метану (более 90 %) при относительно невысоких температурах (280-300 °С), сопоставимые с лучшими из существующих аналогов. При этом снижение температуры синтеза как исходного сложного оксида Nd<sub>1,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>4</sub>, так и нанокompозита Ni<sup>0</sup>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CaO приводит к значительному уменьшению размеров частиц металлического никеля и заметному увеличению удельной поверхности и пористости получаемых материалов. Указанные изменения микроструктуры способствуют значительному увеличению каталитической активности композитов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы соединения Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (y = 0,6-1; x = 0-1) со структурой K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. При x ≤ 0,6 твёрдые растворы характеризуются тетрагональной элементарной ячейкой, при x > 0,6 – орторомбической. Увеличение содержания никеля в Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> приводит к увеличению искажения кристаллической структуры, что способствует уменьшению стабильности соединений в реакции восстановления.
2. С помощью синхротронного излучения определена кристаллическая структура ряда никелатов Nd<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> с x = 0-0,5. Показано, что по мере увеличения содержания кальция структура претерпевает последовательное изменение Fmmm-I4/mmm-Cmce, что соотносится с уменьшением количества сверхстехиометрического кислорода в системе.
3. Установлено, что восстановительное разложение Nd<sub>2-y</sub>Ca<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4</sub> в среде 10% H<sub>2</sub>/Ar приводит к образованию нанокompозитов, Ni,Co/(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO), состоящих из крупных агрегатов кристаллитов Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO, поверхность которых равномерно покрыта отдельными сферическими наночастицами.

4. В ходе испытаний ПОМ установлено, что для продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  наблюдается значительный рост активности при  $T = 700-800$  °С при увеличении содержания никеля. Кроме того, замещение кобальта на никель способствует подавлению ресинтеза исходных перовскитоподобных фаз в результате окисления металлов в условиях ПОМ, что также способствует существенному увеличению каталитической активности нанокompозитов,  $\text{Ni,Co}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$ .

5. Установлено, что микроструктура продуктов восстановления соединений  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$  с различным соотношением  $\text{Nd}/\text{Ca}$  в аналогичных условиях не имеет значимых различий. Для композитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$ , полученных таким образом, обнаружена тенденция к увеличению активности в реакции УКМ при замещении неодима на кальций. В случае ПОМ, напротив, наибольший выход синтез-газа наблюдается для нанокompозита, не содержащего кальций.

6. На примере  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  показано, что снижение температуры восстановления с 800 до 500 °С позволяет уменьшить средний размер частиц металла в композитах  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  с 30 до 6 нм и увеличить удельную площадь поверхности с 10 до 40 м<sup>2</sup>/г. При этом с уменьшением размера частиц никеля происходит монотонное увеличение каталитической активности композитов  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  в реакции Сабатье. Увеличению активности нанокompозитов способствует также снижение плотности упаковки кристаллитов фаз  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  в оксидных агломератах, наблюдаемое при снижении температуры синтеза оксидного прекурсора с 900 °С до 600 °С.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. О.А. Shlyakhtin, S.A. Malyshev, A.S. Loktev, G.N. Mazo, A.V. Garshev, R.G. Chumakov, A.G. Dedov. Synthesis and decomposition of  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ : the effect of resynthesis on the catalytic performance of decomposition products in the Partial Oxidation of Methane. ACS Applied Energy Materials, 2021, vol. 4, pp. 7661-7673. (IF = 6.024)
2. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев и И.И. Моисеев. Новые металл-оксидные композитные материалы – эффективные катализаторы кислородной конверсии метана. Доклады Академии наук, 2019, 484 (3), с. 299-302. (IF = 0.994 - РИНЦ)
3. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев, С.И. Тюменова, А.Е. Баранчиков, И.И. Моисеев. Получение синтез-газа кислородной конверсией метана. Новые катализаторы на основе сложнооксидных кобальтатов-никелатов неодима-кальция. Нефтехимия, 2018 58 (1), с.47-51 (IF = 0.751 - РИНЦ).
4. S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin, G.N. Mazo, A.S. Loktev, A.G. Dedov, I.I. Moiseev. In situ synthesis of Co–Ni nanocomposite catalysts of the partial oxidation of methane from  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -like complex oxide precursors, Functional Materials Letters, 2017, vol 10, p. 6. (IF = 2.170)
5. S. A. Malyshev, O. A. Shlyakhtin, G. N. Mazo, A. V. Garshev, A. V. Mironov, A. S. Loktev, A. G. Dedov, Comparative analysis of  $\text{NdCaCoO}_4$  phase formation from cryogel and from solid state precursors, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, vol. 81(2), pp. 372-377. (IF = 2.326)

б. А.Г. Дедов, О.А. Шляхтин, А.С. Локтев, Г.Н. Мазо, С.А. Малышев, С.И. Тюменова, А.Е. Баранчиков, И.И. Моисеев. Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ. Доклады Академии наук, 2017, 477 (4), с. 425-428 (IF = 0.994 - РИНЦ).

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает глубокую признательность за неоценимую помощь в подготовке данной работы Шляхтину О.А. Мазо Г.Н., Гаршеву А.В., Филипповой Т.В., проф. Кнотько А.В., Петухову Д.И., Шаталовой Т.В., Миронову А.В., Абрамчуку С.С., Каплину И.Ю., Тимофееву Г.М., Лазаренко Д.А., акад. Дедову А.Г., проф. Локтеву А.С., Мухину И.Е., проф. Кустову Л.М., Кустову А.Л., Евдокименко Н.Д., Чумакову Р.Г., Светогорову Р.Д., Тригубу А.Л., Храмову Е.В., Валееву Р.Г. и всем преподавателям и сотрудникам кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени Ломоносова.