

Национальный исследовательский Томский государственный университет

**Новые катализаторы и каталитические процессы для  
решения задач экологически чистой и  
ресурсосберегающей энергетики**

Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

9 – 10 сентября 2021

Томск 2021

# Синтез и исследование структуры катализаторов Ni/CeMnO<sub>x</sub>

Е. А. Горн, Н. В. Дорофеева\*, М. В. Грабченко, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*nv-dorofeeva@yandex.ru

В литературе активно обсуждаются новые подходы к созданию активных нанесенных никелевых катализаторов углекислотного риформинга метана ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) и способам повышения их стабильности [1]. Актуальность развития данного направления обусловлена процессами снижающими срок службы данных катализаторов из-за образования продуктов углеотложения и спекания частиц активного компонента при высоких температурах процесса ( $> 700$  °C). Одним из способов решения проблемы закоксуывания никельсодержащих катализаторов является увеличение дисперсности частиц Ni<sup>0</sup> при использовании носителей или модификаторов (CeO<sub>2</sub>, MnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1, 2, 3], способных к образованию твердых растворов или совместных соединений с никелем.

В данной работе исследована структура никельсодержащих катализаторов на основе бинарных оксидов церия – марганца и особенности формирования НЧ Ni<sup>0</sup>. Носители CeMnO<sub>x</sub> с различным мольным соотношением Ce/Mn (9/1 и 1/1) были синтезированы золь-гель методом с использованием лимонной кислоты в качестве координатора. Никель в количестве 10 масс.% и добавки Ag или Cu (1 мол.% от содержания Ni) наносили на поверхность носителей методом пропитки по влагеомкости. Полученные системы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии низкотемпературной адсорбции азота и температурно-программируемого восстановления.

Для носителя CeMnO<sub>x</sub> (9/1) установлено образование твердого раствора Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> за счет частичного замещения ионов Ce<sup>4+</sup> на Mn<sup>n+</sup> в кубической структуре флюорита. При увеличении количества марганца до соотношения Ce/Mn = 1/1 наблюдается расслоение системы и кристаллизация, помимо CeO<sub>2</sub>, оксидов марганца Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На стадии приготовления предшественников катализаторов ионы Ni<sup>2+</sup> частично внедряются в структуру флюоритоподобной фазы Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> с увеличением числа кислородных вакансий. Для обогащенного марганцем образца также образуется смешанный оксид Ni<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. Несмотря на частичное встраивание ионов активного компонента в структуру носителя основным предшественником НЧ Ni является фаза оксида NiO с размером ОКР 15-27 нм.

Формирование частиц Ni<sup>0</sup> в режиме ТПВ-H<sub>2</sub> происходит в диапазоне от 250 до 600 °C совместно с восстановлением Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до MnO. Температуры максимумов пиков поглощения H<sub>2</sub> зависят от количества марганца в структуре носителя, что подтверждает образование совместных оксидных фаз Ce<sub>1-(x+y)</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub>.

*Работа поддержана грантом РНФ (соглашение № 19-73-30026).*

## Список литературы

1. О.В. Крылов, *Росс. Хим. Журнал*, **2000**, 44, (1) 19–33.
2. M. Grabchenko, G. Pantaleo, F. Puleo, O. Vodyankina, L.F. Liotta, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46, 7939–7953.
3. I. Luisetto, S. Tuti, C. Romano, M. Boaro, E.Di Bartolomeo, J.K. Kesavan, S.M.S. Kumar, K. Selvakuma, *J. CO<sub>2</sub> Util*, **2019**, 30, 63–78.