

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ НИКЕЛЬ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ, ЦЕРИЕМ, МАРГАНЦЕМ И ЦИРКОНИЕМ

© 2023 г. М. Д. Михненко^{a, b, *}, Т. Н. Афонсенко^c, В. А. Рогов^a, О. А. Булавченко^{a, b, **}

^aФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

**e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Исследован процесс активации и влияние модифицирующих добавок на фазовый состав и структуру серии катализаторов с общим составом $Ni_{0.9}M_{0.1}O$ ($M = Co, Ce, Mn, Zr$), синтезированных методом соосаждения. Методом РФА изучено действие добавок на исходное состояние образцов, а методами *in situ* РФА и ТПВ- H_2 – их роль в процессе восстановления NiO. Показано, что модификаторы изменяют структуру и микроструктуру исходных образцов, увеличивая удельную поверхность и уменьшая средние размеры ОКР NiO. Введение Mn, Co приводит к формированию с оксидом NiO твердых растворов замещения. Для Ce и Zr наблюдается выделение оксида CeO_2 и рентгеноаморфного ZrO_x . Их использование ведет к росту температуры восстановления NiO до металлического состояния по сравнению с массивным оксидом. Кроме этого, выявлено влияние модифицирующих добавок на размер частиц конечного металла. Использование Ce и Mn уменьшает средние размеры ОКР Ni в 2–5 раз по сравнению с массивным NiO.

Ключевые слова: оксид никеля, восстановление, активация, *in situ* РФА, ТПВ, модифицирующие добавки

DOI: 10.31857/S0453881123040081, EDN: RREDBV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время катализаторы на основе оксида никеля активно используются в различных областях промышленности – как в переработке нефтепродуктов, обработке биомассы, так и для получения синтез-газа [1–8]. Высокий интерес к данным системам связан, в первую очередь, с их низкой стоимостью, а также высокой активностью в реакциях переноса водорода. Постоянно ведутся исследования с целью улучшения свойств никелевых катализаторов. Для этого можно применять различные носители, добавки, варьировать синтетические методы приготовления для высокопроцентных катализаторов [2, 3, 9–15].

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ- H_2 – температурно-программируемое восстановление водородом; ОКР – область когерентного рассеяния; a – параметр решетки; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности.

В реакциях переноса водорода активным компонентом является никель, находящийся в металлическом состоянии, который формируется из оксида никеля путем нагревания до определенной температуры и выдержки в восстановительной атмосфере. В исследовательской литературе характеризуется как металлическое состояние катализатора, так и окисленное. Отслеживание генезиса строения катализатора позволяет регулировать структурные и каталитические свойства. Массивный никель обычно не используется в катализе, вместо этого применяются различные системы на основе никеля, например, в виде нанесенных катализаторов (на SiO_2 , Al_2O_3 и т.д.) [2, 7–10, 12] или высокопроцентных никелевых катализаторов, но стабилизированных различными модифицирующими добавками, такими как Cu, Mo и др. [1, 3, 14].

Основным методом характеристики поведения систем при восстановлении является метод термопрограммируемого восстановления (ТПВ), однако интерпретация кривых ТПВ основывается на сравнении экспериментальных результатов с данными по восстановлению модельных объектов. Такое сравнение не всегда корректно, поскольку на характер полученных данных влияют скорость нагрева, дисперсность исследуемого образца, а также различные добавки, взаимодействие с которыми может существенно изменять вид кривых ТПВ. Ху (Ху S.) и соавт. [16] исследовали ряд твердых растворов $MnO_x(m)-NiO$ и показали, что при увеличении содержания Mn появляется два пика восстановления на профилях ТПВ. Второй пик сдвигается в область больших температур по сравнению с чистыми оксидами NiO и MnO_x , что говорит о затруднении процесса восстановления [16]. Часто встречается характеристика методом ТПВ катализаторов, содержащих оксид никеля, нанесенный на CeO_2 . В данных системах происходит взаимодействия нанесенного компонента с носителем, вследствие чего значительно изменяется профиль ТПВ [17–20]. Объяснение природы этих явлений в литературе носит в основном описательный характер. Поэтому для понимания наблюдаемых процессов восстановления смешанных систем необходимо привлекать *in situ* подходы, которые способны фиксировать состояние исследуемой системы непосредственно в момент изменения внешних условий.

Таким образом, целью настоящей работы было определение влияния добавок катионов Co, Ce, Mn, Zr на процесс восстановления оксида никеля. Для этого в работе методом соосаждения были синтезированы оксиды с общей формулой $Ni_{0.9}M_{0.1}O$, где $M = Co, Ce, Mn, Zr$. Исследование процесса восстановления проводили методами ТПВ- H_2 и *in situ* рентгеновской дифракции при восстановлении в водороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы серии $Ni_{0.9}M_{0.1}O$ ($M = Co, Ce, Mn, Zr$) были приготовлены методом соосаждения при использовании в качестве осадителя раствора NaOH. К совместному раствору нитратов никеля и соответствующего модификатора при постоянном перемешивании капельно добавляли раствор NaOH до достижения pH 11. После завершения осаждения перемешивание образовавшейся суспензии продолжали в течение 1 ч, затем суспензию выдерживали без перемешивания в течение суток. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре до pH 6–7. Образцы

были высушены при 120°C (2 ч), затем прокалены в муфельной печи при 400°C (4 ч). Расчетное мольное отношение Ni : M в приготовленных образцах составляло 9 : 1. В дальнейшем для краткости образцы будут обозначаться NiMO, где $M = Co, Ce, Mn, Zr$.

Удельную площадь поверхности катализаторов ($S_{уд}$) определяли на приборе Quadrasorb evo (“Quantachrome Instruments”, США) при температуре жидкого азота (77 K). Дегазацию образца осуществляли при комнатной температуре, после этого образец нагревали до 300°C со скоростью 100°C/ч, выдерживали при этой температуре в течение 16 ч, затем нагревали до 350°C и выдерживали еще 3 ч, после чего охлаждали и к образцу напускали азот. Непосредственно расчет площади поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), используя полученные изотермы адсорбции азота.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Запись дифрактограмм образцов в исходном состоянии проводили на дифрактометре Thermo ARL X'tra (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) с применением линейного детектора Mythen2R 1D (“Destrtris”, Швейцария) на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку осуществляли в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° со скоростью 2°/мин и шагом 0.02° по углу 2θ .

Уточнение параметров решетки и соотношения фаз выполняли методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. Инструментальное уширение описывали с использованием стандарта кремния (NIST SRM 640c). Значение средней области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера как среднее значение по наблюдаемым рефлексам.

Запись *in situ* исследований при восстановлении в водороде проводили на электрон-позитронном накопителе ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН при длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.6467 \text{ \AA}$. В ходе эксперимента к образцу подвели смесь 90% N_2 и 10% H_2 с величиной потока 100 см²/с. Скорость нагрева была равна 12°C/мин. Для *in situ* экспериментов оценку параметров и ОКР проводили по первому наблюдаемому дифракционному пику.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2) осуществляли в кварцевом реакторе с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности. Смесь газов (10 об. % H_2 в Ar) подавали со скоростью 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до 900°C составляла 10°C/мин.

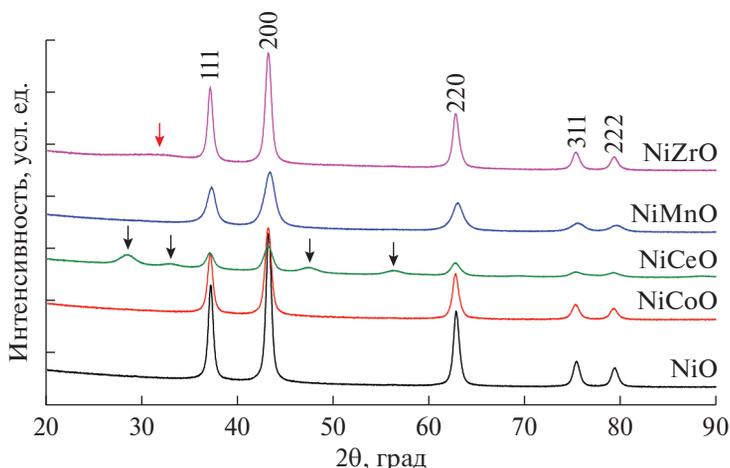


Рис. 1. Дифракционные картины серии образцов $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Zr}$) в исходном состоянии. Цифрами указаны индексы рефлексов NiO; черными стрелками обозначены пики фазы CeO_2 ; красной стрелкой показано гало, связанное с наличием фазы ZrO_x .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных и микроструктурных характеристик NiMO-катализаторов

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследуемых катализаторов NiMO ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Zr}$). На дифрактограммах всей серии образцов в исходном состоянии наблюдаются рефлексы фазы NiO ($Fm\bar{3}m$, PFD #47-1049), присутствуют пики, расположенные при $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ, 75^\circ$ и 79° и соответствующие отражениям с индексами 111, 200, 220, 311 и 222. На дифрактограмме NiZrO имеется гало в районе $30^\circ 2\theta$, вероятно, относящееся к фазе аморфного ZrO_x . Для образца NiCeO отмечено появление дополнительных пиков при $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ и 69° , которые являются рефлексами CeO_2 ($Fm\bar{3}m$, PDF #43-1002, $a = 5.411 \text{ \AA}$). Оцененное методом Ритвельда количество CeO_2 составляет 20 вес. %, а значение параметра элементарной ячейки $a = 5.407(2) \text{ \AA}$, что коррелирует с литературными данными. Для образцов, содер-

жащих Mn, Ni и Co, дополнительных фаз обнаружено не было.

В табл. 1 представлены значения параметров решетки NiO и средние размеры ОКР. Видно, что параметры находятся в диапазоне от 4.170(1) до 4.182(1) \AA . Для чистого NiO параметр a равен 4.180(1) \AA , что близко к литературным данным ($a = 4.177 \text{ \AA}$ NiO, PFD #47-1049). Образец NiMnO обладает наименьшим параметром элементарной ячейки – 4.170(1) \AA . Отличие от литературного значения a может быть связано с образованием твердого раствора замещения на основе структуры NiO, поскольку марганец способен принимать различные степени окисления с ионными радиусами 0.83 \AA для Mn^{2+} и 0.58 \AA для Mn^{3+} , в то время как ионный радиус для Ni^{2+} равен 0.69 \AA .

Для NiCoO параметр $a = 4.182(1) \text{ \AA}$ в пределах ошибки равен значению для чистого NiO, что может быть связано с близостью ионных радиусов катионов Co^{2+} и Ni^{2+} (0.65 и 0.69 \AA), поэтому не

Таблица 1. Результаты РФА образцов серии $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ в исходном состоянии

Образец	Фазы	ОКР, \AA	a , \AA	$S_{\text{уд}}$, $\text{ м}^2/\text{ г}$	Количество поглощенного H_2 , $\times 10^{-3}$ моль/г
NiO	NiO	190	4.180(1)	57	12.14
NiCoO	NiO	160	4.182(1)	58	12.77
NiCeO	80% NiO, 20% CeO_2	110 40	4.181(1) 5.407(2)	102	9.33
NiMnO	NiO	90	4.170(1)	110	11.47
NiZrO	NiO, ZrO_x (рентгеноаморфный)	170	4.179(1)	100	9.61

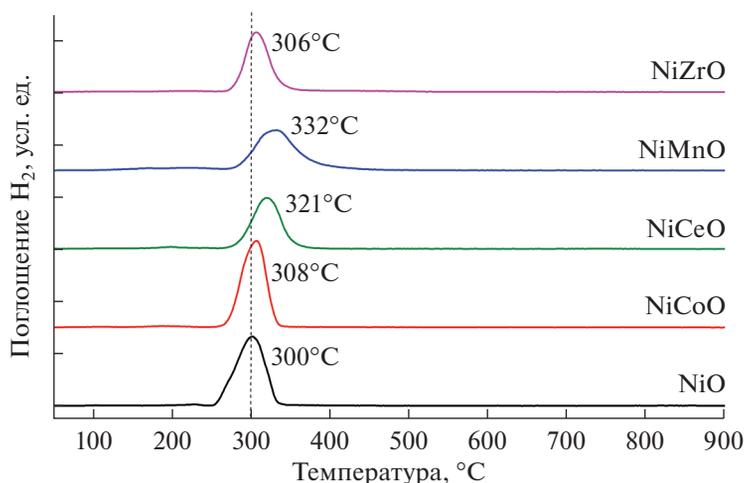


Рис. 2. Кривые ТПВ, полученные в ходе восстановления в водороде серии образцов NiMO.

стоит исключать вероятность формирования твердого раствора.

Для образцов с добавлением Ce и Zr изменений в параметрах элементарной ячейки не наблюдается. Это свидетельствует о том, что твердый раствор на базе структуры NiO не образуется. Это связано с тем, что Ce^{4+} и Zr^{4+} имеют большие ионные радиусы – 0.87 и 0.72 Å, и для них нетипично октаэдрическое окружение катионов, которое реализуется в структуре NiO.

Наибольшими средними размерами ОКР обладает образец NiO без добавок – 190 Å, введение же их приводит к уменьшению размеров частиц. Так, для NiZrO значение ОКР снижается до 170 Å, NiCoO – 160 Å, NiCeO – 110 Å, NiMnO – 90 Å. Одновременно с этим фиксируется изменение микроструктурных характеристик. Если для чистого NiO удельная поверхность составляет 57.3 м²/г, то использование добавок способствует росту этого показателя. Максимальное значение $S_{уд}$, равное 110 м²/г, наблюдается для образца NiMnO. Катализатор NiZrO имеет $S_{уд} = 102$ м²/г, что достаточно близко к таковой предыдущего образца, и средние значения ОКР – 170 Å. Соединения NiO и NiCoO обладают наименьшей площадью поверхности (57 и 58 м²/г). Таким образом, наблюдается корреляция между размером ОКР и площадью поверхности. Единственным образцом, выпадающим из этой зависимости, является NiZrO: значение ОКР для него равно 170 Å, в то время как $S_{уд} = 100$ м²/г. Это можно объяснить тем, что основной вклад в поверхность может давать аморфная фаза ZrO_x.

ТПВ-H₂

На рис. 2 приведены кривые поглощения водородом, полученные методом ТПВ-H₂. Видно, что восстановление чистого оксида никеля начинается при температуре около 255°C с максимумом поглощения водорода при 300°C, а окончательно процесс завершается к 350°C (рис. 2). Наблюдаемое поглощение H₂ связано с переходом из оксида никеля в металл [21].

При использовании модифицирующих добавок основной максимум восстановления оксида никеля смещается в область более высоких температур. Так, для NiCoO максимум поглощения водорода достигается при 308°C, для NiZrO – при 306°C, для NiCeO – при 321°C, для NiMnO – при 332°C. Наибольший сдвиг температуры восстановления отмечается при добавлении Mn, что, вероятно, обусловлено одновременным восстановлением катионов Ni и Mn.

В табл. 1 приведены количества поглощенного образцами водорода в ходе экспериментов ТПВ-H₂. Видно, что введение добавок изменяет значения данного показателя вследствие появления катионов, восстановление которых отличается от NiO. Для NiO эта величина равна 12.14×10^{-3} моль(H₂)/г. Для образца NiCoO поглощение незначительно увеличивается до 12.77×10^{-3} моль(H₂)/г, что может быть связано с присутствием Co³⁺, для восстановления которого до металлического состояния требуется большее количество водорода, чем для восстановления Ni²⁺ [21–25].

Для NiMnO количество поглощенного водорода в ходе восстановления снижается до 11.47×10^{-3} моль(H₂)/г. Это объясняется тем, что в

исходном образце марганец может находиться в состояниях Mn^{3+} и Mn^{2+} , однако в водороде до температур $900^\circ C$ происходит только восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} , что ведет к уменьшению количества поглощенного водорода по сравнению с чистым NiO. Согласно литературным данным температура восстановления оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 ($300\text{--}600^\circ C$) выше, чем таковая оксида NiO [22, 26, 27]. Во время эксперимента мы наблюдаем смещение кривой ТПВ- H_2 для NiMnO в область больших температур. В итоге процесс восстановления происходит при температурах от 250 до $450^\circ C$, а максимум восстановления приходится на $332^\circ C$. Таким образом, при восстановлении NiMnO происходят следующие превращения: $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ и $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. Данный процесс может реализоваться как в рамках одной структуры в твердом растворе, так и при восстановлении двух оксидов. Это явление будет обсуждено ниже в рамках описания *in situ* РФА.

Для образцов NiCeO и NiZrO общее количество поглощенного водорода оказывается минимальным — 9.33×10^{-3} и 9.61×10^{-3} моль(H_2)/г соответственно. Это может быть связано с тем, что катионы Ce^{4+} и Zr^{4+} не восстанавливаются в условиях ТПВ-эксперимента [28].

In situ РФА

На рис. 3 представлены результаты *in situ* рентгеновской дифракции в виде тепловых карт восстановления образцов серии NiMO при нагревании от 30 до $700^\circ C$ со скоростью нагрева $12^\circ C/\text{мин}$. Необходимо отметить, что дифракционные данные для *in situ* экспериментов были получены с использованием синхротронного излучения при длине волны $\lambda = 1.6467 \text{ \AA}$, в то время для исходного состояния образцов — при $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Следовательно, положения рефлексов для этих двух экспериментов отличаются (рис. 1 и рис. 3). Из рис. 3а видно, что при повышении температуры для образца NiO происходит смещение пиков 111 и 200 оксида никеля в область малых углов (от 40° до 39.7° и от 46.5° до 46.1° по 2θ) вследствие теплового расширения. При $350^\circ C$ начинается процесс восстановления оксида до металлического состояния, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов NiO и появление дополнительных пиков 111 и 200 Ni^0 , расположенных при $2\theta = 48^\circ$ и 55.5° , которые при дальнейшем нагреве продолжают сдвигаться в область малых углов. Выше $450^\circ C$ дальнейших изменений в дифракционной картине не наблюдается. Можно заметить, что температурные интервалы восстановления NiO, полученные методами *in situ*

РФА и ТПВ, отличаются ($350\text{--}450$ и $250\text{--}350^\circ C$ соответственно), что вероятно, связано с различными особенностями проведения эксперимента.

Аналогичные закономерности в фазовых превращениях оксида характерны и для других образцов (рис. 3б–д). Для NiCeO имеются некоторые особенности: в ходе восстановления на дифракции отлично видны широкие пики 111, 200 фазы CeO_2 , которые становятся более узкими в ходе эксперимента (рис. 3в), что соответствует увеличению значения ОКР от 40 до 100 \AA . Для образца NiMnO (рис. 3г) при температуре выше $420^\circ C$ отмечается появление дополнительных пиков при $2\theta = 37^\circ$ и 43° , что связано с формированием оксида MnO (111, 200 PDF #07-0230). Для NiZrO (рис. 3д) при температуре около $525^\circ C$ исчезает изначально видимое гало от рентгеноаморфного оксида ZrO_x в диапазоне углов 2θ от 33° до 39° , и одновременно с этим появляются пики при $2\theta = 32^\circ$, 38° и 54° , соответствующие рефлексам 111, 200 и 220 фазы ZrO_2 ($P4_2/nmc$, ICSD #70014).

На рис. 4а представлены зависимости отличия параметра a (Δa) элементарной ячейки NiO во всех образцах от чистого NiO при изменении температуры. Величину Δa вычисляли как разницу между значением a , рассчитанным по рефлексу 111 NiO, и линейной составляющей температурного расширения, рассчитанной из образца чистого NiO (в расчете не использовались последние три точки, поскольку они сильно выпадают из линейной зависимости). Видно, что для образцов, содержащих Ni, Ce и Zr в виде отдельных оксидов, изменение параметра решетки a при повышении температуры от 50 до $400^\circ C$ невелико — наблюдается небольшое отклонение от нуля. Это связано с термическим расширением структуры оксида NiO. Иная картина характерна для образцов NiMnO, NiCoO, представляющих собой в исходном состоянии твердые растворы: начиная с температуры $200^\circ C$ отклонение от нуля становится явным. Это связано со значительным увеличением параметра a по сравнению с тем, что происходит при температурном расширении, и изменением природы данного явления.

Поведение параметра a элементарной ячейки NiO в образце NiMnO существенно отличается, поскольку одновременно происходит два процесса: 1) восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} в структуре NiO ($Mn^{3+}[r = 0.58 \text{ \AA}] \rightarrow Mn^{2+}[r = 0.83 \text{ \AA}]$) и 2) катионы никеля переходят в металлическое состояние, что ведет к уменьшению содержания никеля в составе смешанного оксида. Последний фактор объясняет изменение параметра элементарной ячейки оксида в сторону значений для чистого

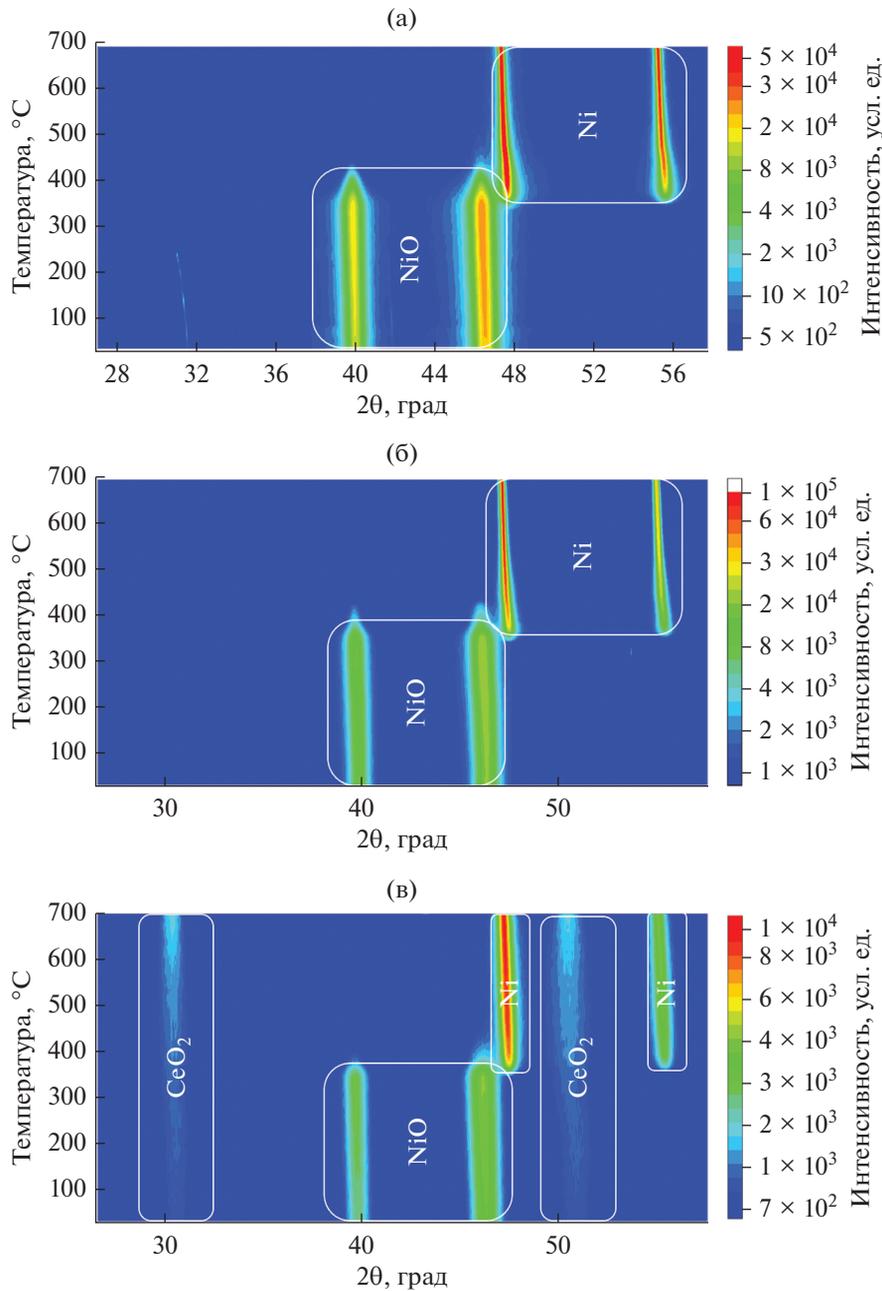


Рис. 3. Результаты *in situ* рентгеновской дифракции, полученные в ходе восстановления в водороде образцов NiO (а), NiCoO (б), NiCeO (в), NiMnO (г) и NiZrO (д).

MnO ($a = 4.445 \text{ \AA}$, PDF# 07-0230). В момент, когда практически весь никель восстанавливается до металла, на дифракционной картине появляются пики фазы MnO (рис. 3г). Для того чтобы детально рассмотреть момент перехода NiO \rightarrow Ni, на рис. 4б, г, е показано изменение параметров решетки NiO и Ni⁰ и средних размеров ОКР от α – степени восстановления NiO. Значение α рассчитывали по формуле $\alpha = I_{\text{Ni}} / (I_{\text{NiO}} + I_{\text{Ni}})$, где I_{Ni} и I_{NiO} – интегральные интенсивности пиков 111,

нормированные на корундовые числа соответствующих фаз. В частности, из рис. 4б ясно следует, что, в то время как для образца чистого NiO отклонения от линейности не наблюдается, отклонение от линейности параметра a для образца NiMnO продолжает увеличиваться. Видно, что чем меньше остается катионов никеля в составе смешанного оксида Mn_xNi_{1-x}O, тем быстрее будет изменяться параметр элементарной ячейки в ходе восстановления, приближаясь к таковому фазы

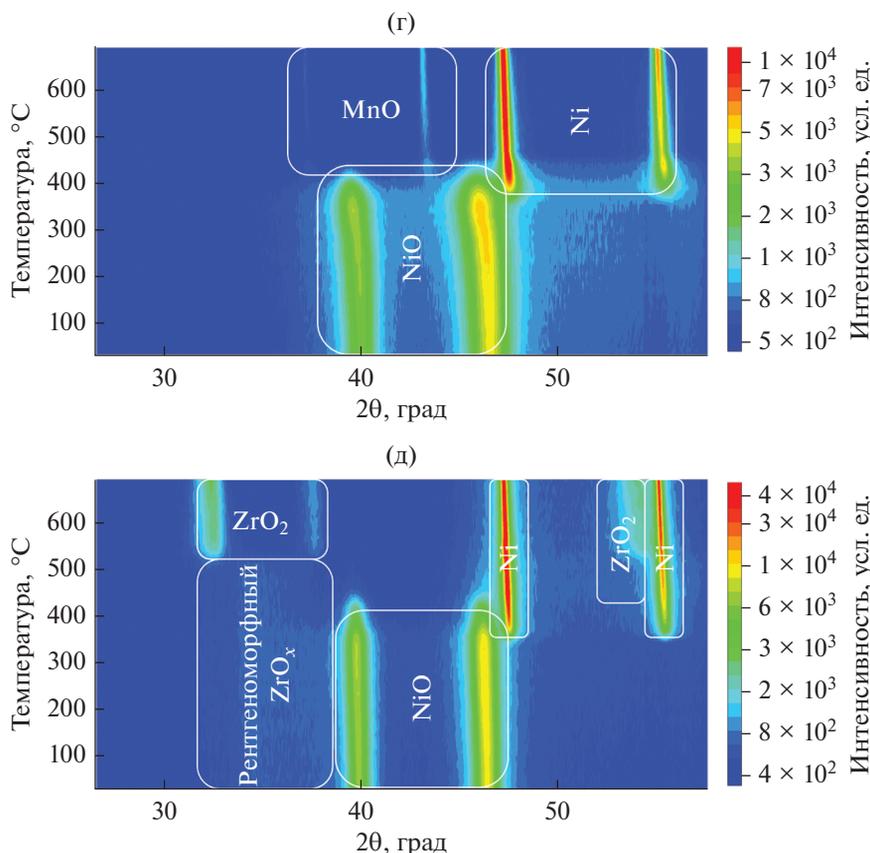


Рис. 3. Окончание.

MnO. Обобщая результаты *in situ* РФА с данными ТПВ-Н₂, можно сказать, что добавление Mn приводит к затруднению процесса восстановления вследствие образования твердого раствора Mn_xNi_{1-x}O на основе NiO, в котором марганец сильнее “удерживает” кислород. Кроме того, восстановление Mn²⁺ до металла в данных условиях не происходит, что дополнительно стабилизирует структуру смешанного оксида Mn_xNi_{1-x}O.

Для образца NiCoO обнаружены аналогичные изменения параметра элементарной ячейки, однако в ходе эксперимента они оказываются существенно менее выраженными, и Δa изменяется от нуля до 0.014 Å, а потом фаза NiO полностью исчезает. Вероятно, наблюдаемые флуктуации в параметре решетки связаны с изменением степени окисления катионов (Co³⁺[$r = 0.55$ Å] → Co²⁺[$r = 0.65$ Å]/Co⁰[$r = 1.25$ Å], Ni²⁺[$r = 0.69$ Å] → Ni⁰[$r = 1.24$ Å]), входящих в состав оксида, а также их выходом и формированием металлической фазы Ni.

На рис. 4в–е приведены зависимости среднего размера ОКР и параметра решетки a для металлического никеля в образцах от температуры процесса. В катализаторе NiCoO и чистом NiO после

восстановления металлический никель характеризуется наибольшими размерами ОКР – порядка 1400 Å. Для NiCeO наблюдаются наименьшие значения ОКР – около 300 Å. Интересно, что для образцов NiMnO и NiCeO в исходном состоянии значения ОКР для NiO были близки – 90 и 110 Å, однако ОКР металлического никеля, восстановленного из оксида, в этих катализаторах существенно отличались – 850 и 300 Å соответственно. Возможно, это связано с различным взаимодействием катионов марганца и церия с никелем в исходном состоянии. Марганец предпочитает входить в структуру оксида никеля с образованием твердого раствора, тем самым стабилизируя небольшой размер частиц. Оксид церия действует как модифицирующая добавка, препятствуя кристаллизации оксида никеля за счет стерического фактора. При дальнейшем восстановлении катионы церия уменьшают агломерацию частиц уже металла за счет формирования наночастиц оксида церия, размер которых составляет порядка 100 Å. Восстановление катионов марганца происходит вместе с никелем, однако идет до степени окисления 2+, и поэтому, вероятно, образуются островки MnO, препятствующие агломерации

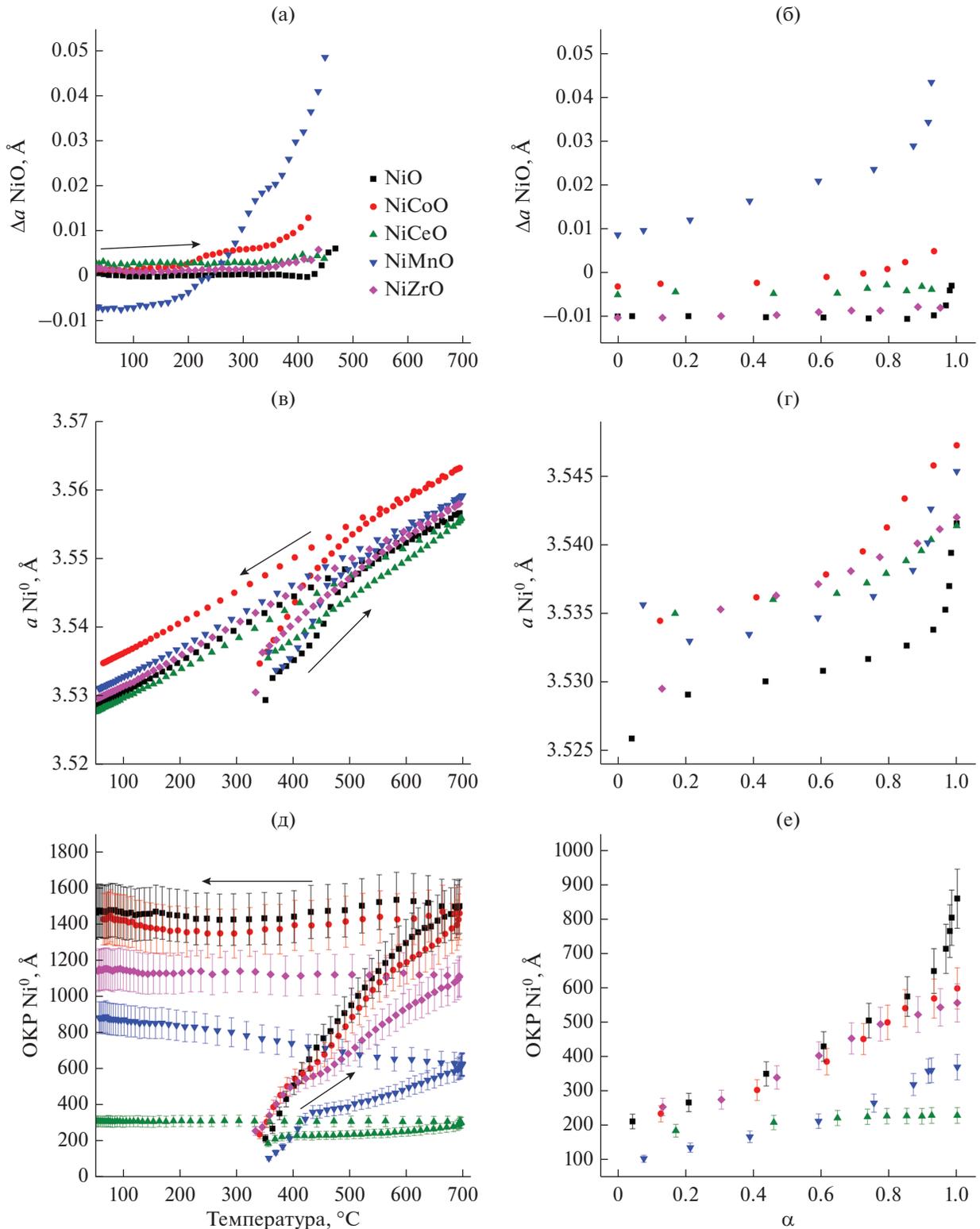


Рис. 4. Зависимости от температуры (а–в) и степени восстановления NiO (г–е): отличия параметров решетки a элементарной ячейки NiO в образцах от линейного расширения для NiO в оксидном состоянии (а, б); в, г – параметра решетки a для металлического состояния Ni в образцах (в, г); ОКР фазы Ni^0 в ходе *in situ* восстановления образцов в токе водорода. Для Ni^0 приведены размеры ОКР и значения параметра элементарной ячейки как в ходе восстановления, так и в ходе остывания образцов. Отрезками показаны погрешности определения величин ОКР.

частиц металла. При повышении температуры (от 400 до 700°C) происходит рост размеров ОКР фазы MnO от 100 до 400 Å и этот процесс продолжается и при охлаждении – до размера ОКР 550 Å. Вероятно, вследствие спекания частиц MnO происходит одновременный рост частиц металлического никеля.

В результате процесса восстановления образцы NiO и NiCoO остаются однофазными, однако для NiCoO наблюдается несколько больший размер элементарной ячейки Ni⁰ (рис. 4в), что может говорить о формировании твердого раствора замещения NiCo на основе структуры Ni⁰ (*Fm3m*). Для остальных образцов значения параметров элементарной ячейки металлической фазы близки к чистому Ni⁰.

Интересно сравнить модифицирующее действие двух 3d-металлов: Co и Mn, находящихся рядом в таблице Менделеева. Для обоих катионов характерно внедрение в структуру NiO в исходном состоянии. При обработке в водороде происходит восстановление катионов данных металлов до разных состояний: Co^{3+/2+} → Co⁰ и Mn³⁺ → Mn²⁺, что приводит к разным эффектам при превращении NiO в металл. В процессе восстановления катионов Mn образуются частицы MnO, оказывающие препятствующее спеканию частиц никеля действие, в то время как при одновременном восстановлении Ni и Co, имеющих тенденцию к образованию совместной структуры, происходит формирование твердого раствора на основе структуры металлического никеля. В результате размеры ОКР восстановленного Ni⁰ оказываются равны 1600 Å для образца NiCoO и 900 Å для NiMnO.

В случае NiZrO данные *in situ* РФА свидетельствуют о появлении кристаллической фазы ZrO₂ из рентгеноаморфного состояния ZrO_x при температуре около 500°C. Средние размеры ОКР для фазы Ni⁰ в этом образце оказываются около 1100 Å, что несколько ниже, чем для “чистого” образца.

Таким образом, наблюдается изменение свойств катализаторов при использовании различных модификаторов. Введение Co приводит к формированию твердого раствора, Ce, Zr и Mn позволяют увеличить дисперсность металлической фазы после восстановления.

На рис. 4е показано, как зависит ОКР от степени восстановления α. Видно, что в ходе восстановления характер изменения ОКР для образцов с добавлением Co, Mn и Zr достаточно близок к линейному, для чистого NiO наблюдается резкий рост размера частиц вблизи α = 0.9, а для Ce-содержащего катализатора ОКР меняется мало – от

150 до 200 Å. При добавлении марганца размер частиц в процессе восстановления увеличивается до 350 Å, при введении Zr и Co значения ОКР приблизительно равны 550 Å.

Таким образом, при использовании модификаторов наблюдаются изменения как в исходном состоянии образцов, так и при их восстановлении. Добавка 3d-металлов, таких как Co и Mn, приводит к формированию твердых растворов на основе NiO, поскольку для оксидов данных соединений существует оксид MO (структурный тип NaCl). При использовании Zr и Ce образования смешанных оксидов на основе NiO не происходит, так как для катионов Ni²⁺ и Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ характерна другая предпочтительная координация аниона (например, для катионов Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ в структуре флюорита координационным полиэдром является куб, для Ni²⁺ в NiO – октаэдр). При этом все модификаторы увеличивают дисперсность катализатора в исходном состоянии: Co и Mn – за счет формирования смешанного соединения, Zr и Ce – за счет стерического фактора. Под действием водорода катионы Mn/Co восстанавливаются вместе с никелем, с образованием MnO/металлический Co. Катионы Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ не меняют степень окисления в условиях эксперимента. Кроме того, оксиды MnO, CeO₂, ZrO₂ препятствуют спеканию частиц металлического никеля при восстановлении, в результате чего средние размеры ОКР имеют значения 200–600 Å при 500°C. Стоит подчеркнуть, что такие характеристики, как дисперсность металлических частиц и размеры кристаллитов играют ключевую роль в каталитических реакциях. Благодаря полученным в представленной работе результатам появляется возможность регулировать размеры частиц катализатора в ходе приготовления и активации, что позволит создавать катализаторы с необходимыми свойствами более прецизионно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы были исследованы образцы катализаторов серии Ni_{0.9}M_{0.1}O (где M = Co, Ce, Mn, Zr) методами *in situ* РФА и ТПВ-Н₂. Показано, что добавки влияют на структуру и микроструктуру предшественника катализатора.

По результатам РФА в исходном состоянии образцы NiO, NiCoO и NiMnO представляют собой однофазные системы, в которых наблюдается только фаза NiO. Модифицирование Ce и Zr приводит к появлению CeO₂ и рентгеноаморфного ZrO_x соответственно. В образцах NiCoO и NiMnO происходит формирование твердых растворов замещения Ni_{1-x}M_xO на основе структуры NiO. С

другой стороны, введение добавок способствует увеличению поверхности образцов в исходном состоянии и сокращению средних размеров ОКР. Так, при модифицировании Mn и Se размеры частиц NiO уменьшаются примерно в два раза – от 190 до 90 и 110 Å соответственно.

Исследования методами *in situ* РФА и ТПВ-Н₂ показали, что при восстановлении водородом происходит превращение NiO в Ni⁰, при этом добавки повышают температуру восстановления, влияют на структурные и микроструктурные характеристики продукта восстановления. При использовании Mn наблюдается максимальный сдвиг температуры восстановления и сокращение ОКР Ni⁰ в образце NiMnO в два раза по сравнению с чистым оксидом NiO до значения 900 Å. Уменьшение размера частиц металла происходит вследствие того, что образование MnO препятствует спеканию никеля. Аналогичный эффект оказывает добавка Se, благодаря введению которой формируется металлический никель с размерами ОКР 300 Å. Влияние же Co и Zr на размеры частиц Ni⁰ минимальны. При этом Co встраивается в структуру металла с формированием твердого раствора на основе структуры Ni⁰.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект АААА-А21-121011390011-4).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Авторы выражают благодарность З.С. Винокурову за проведение экспериментов по *in situ* РФА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekseeva M.V., Rekhina M.A., Lebedev M.Y., Zavarukhin S.G., Kaichev V.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 5153.
2. Кукушкин Р.Г., Елецкий П.М., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 1. С. 40. (Kukushkin R.G., Eletskii P.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A. // *Catal. Indust.* 2019. V. 11. P. 198.)

3. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Y., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 514. P. 224.
4. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 151. P. 324–333.
5. Liu Y., Yao L., Xin H., Wang G., Li D., Hu C. // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 174–175. P. 504.
6. Laurent E., Delmon B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 88. P. 459.
7. Mo W., Ma F., Ma Y., Fan X. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 24510.
8. Sánchez J., Tallafigo M.F., Gilarranz M.A., Rodríguez F. // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. P. 245.
9. Kobayashi Y., Horiguchi J., Kobayashi S., Yamazaki Y., Omata K., Nagao D., Konno M., Yamada M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 395. P. 129.
10. Zhang L., Lin J., Chen Y. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 2075.
11. Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R., Clearfield A. // *J. Catal.* 2006. V. 242. P. 319.
12. Xu S., Yan X., Wang X. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 2243.
13. Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Potdar H.S., Ratnasamy P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 246. P. 323.
14. Fedorov A.V., Kukushkin R.G., Yeletsky P.M., Bulavchenko O.A., Chesalov Y.A., Yakovlev V.A. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 844. P. 156135.
15. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Рогов В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 365. (Ivanova Y.A., Sutormina E.F., Isupova L.A., Rogov V.A. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 3. P. 357)
16. Xu S., Yan X., Wang X. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 2243.
17. Takeguchi T., Furukawa S.-N., Inoue M. // *J. Catal.* 2001. V. 202. P. 14.
18. Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшиник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 245. (Matus E.V., Shlyakhtina A.S., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Bharali P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 221.)
19. Cárdenas-Arenas A., Bailón-García E., Lozano-Castelló D., Da Costa P., Bueno-Lopez A. // *J. Rare Earths*. 2022. V. 40. № 1. P. 57.
20. Bendieb Aberkane A., Yeste M.P., Djazi F., Cauqui M.Á. // *Nanomater.* 2022. V. 12. № 15. P. 2627.
21. Parmaliana A., Arena F., Frusteri F., Giordano N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 2663.
22. Bulavchenko O.A., Afonassenko T.N., Sigaeva S.S., Ivanchikova A.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Kaichev V.V., Tsybulya S.V. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. P. 75.
23. Arnoldy P., De Booy J.L., Scheffer B., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1985. V. 96. P. 122.
24. Garces L.J., Hincapie B., Zerger R., Suib S.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 5484.
25. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 205. (Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V. // *Kinet. Catal.* 2009. T. 50. S. 205.)

- panova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V. // Kinet. Catal. 2009. V. 50. P. 192.)
26. Bulavchenko O.A., Venediktova O.S., Afonasenko T.N., Tsyruľnikov P.G., Saraev A.A., Kaichev V.V., Tsybulya S.V. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 11598.
27. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 161.
28. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 173.

In Situ XRD Investigation of $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ (M = Co, Ce, Mn, Zr) Nickel-Based Catalysts Activation Process

M. D. Mikhnenko^{1, 2, *}, T. N. Afonasenko³, V. A. Rogov¹, and O. A. Bulavchenko^{1, 2, **}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Science”, Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogova st. 1, Novosibirsk, 630090 Russia

³Center of New Chemical Technologies BIC, Neftzavodskaya Str., 54, Omsk, 644540 Russia

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

**e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

In this work the activation process and the effect of modifying additives on the phase composition and structure of a series of catalysts with the general composition $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ (M = Co, Ce, Mn, Zr) synthesized by co-precipitation were studied. The influence of the additives on the initial state of the samples was investigated by XRD, and their influence on the NiO reduction process was studied by in situ XRD and TPR- H_2 . It was shown that the introduced modifiers influence on the structure and microstructure of the initial samples, increasing the value of the specific surface and decreasing the average size of NiO CSR. Introduction of Mn, Co leads to formation with NiO oxide of solid solutions of replacement. For Ce and Zr the release of CeO_2 oxide and X-Ray-amorphous ZrO_x is observed. The use of these additives leads to an increase in the temperature of NiO reduction to the metallic state compared to the massive oxide. In addition, the effect of modifying additives on the particle size of the final metal is observed. The introduction of Ce and Mn decreases the average size of the NiO CSR in 2–5 times compared to the massive NiO.

Keywords: nickel oxide, reduction, activation, in situ XRD, TPR, modifying additives