

УДК 544.478.02

## НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ДЛЯ ПРОЦЕССА МЕТАНИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub>, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЕКИНИ

© 2023 г. В. П. Пахарукова<sup>a, b, \*</sup>, О. А. Стонкус<sup>a</sup>, Н. А. Харченко<sup>a, b</sup>,  
В. Н. Рогожников<sup>a</sup>, Ю. А. Чесалов<sup>a</sup>, А. М. Горлова<sup>a, b</sup>, А. А. Сараев<sup>a</sup>, Д. И. Потемкин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: verapakh@catalysis.ru

Поступила в редакцию 31.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 17.03.2023 г.

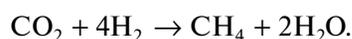
Методом Пекини приготовлены никельсодержащие катализаторы Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> и изучены их каталитические свойства в отношении реакции метанирования CO<sub>2</sub>. Показано, что катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, сопоставимую с активностью промышленного катализатора метанирования НИАП-07-05. Образцы катализаторов охарактеризованы с использованием комплекса рентгенографических методов исследования с проведением экспериментов на синхротронном излучении, методов электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что способ приготовления позволяет достигать высокой дисперсности никельсодержащих частиц, формирующихся при распаде получаемого в ходе синтеза твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O. Однако из-за эффекта декорирования поверхность никельсодержащих частиц плохо доступна для реагентов. По этой причине катализаторы Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, полученные методом Пекини, уступают по активности нанесенным катализаторам Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** метанирование CO<sub>2</sub>, никельсодержащий катализатор, оксид церия-циркония, анализ распределения атомных пар, электронная микроскопия, синхротронное излучение

**DOI:** 10.31857/S0453881123050064, **EDN:** NBGIT0

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно разрабатываются различные технологии по сокращению выбросов углекислого газа (CO<sub>2</sub>) путем его переработки в ценные химические соединения и энергоносители. В частности, наблюдается большой интерес к каталитической реакции гидрирования CO<sub>2</sub> с получением метана:



Данный процесс лежит в основе одного из разработанных способов накопления и сохранения энергии [1–3]. Никельсодержащие катализаторы наиболее широко используются для метанирования CO<sub>2</sub> благодаря хорошим показателям по каталитической активности и селективности, доступности и низкой стоимости [4–8]. Было продемонстрировано, что наиболее эффективны катализаторы на основе легко восстанавливаемого оксидного носителя, в частности диоксида церия Ni/CeO<sub>2</sub> [9–14] и смешанных церий-циркониевых оксидов Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [15, 16]. В этих системах поверхность оксидного носителя непосредственно принимает участие в каталитической реакции за счет возможности восстановления с образованием кислородных вакансий, являющихся центрами активации молекул CO<sub>2</sub> [12, 17–19]. Активные центры в виде кислородных вакансий на поверхности оксидного носителя формируются и за счет взаимодействия металл–носитель с вхождением

**Сокращения и обозначения:** PDF – анализ распределения атомных пар (pair distribution function analysis); КР – комбинационное рассеяние; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; ТПВ – термопрограммированное восстановление; ТПД – термопрограммированная десорбция; ОКР – область когерентного рассеяния; ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; ЛК – лимонная кислота; ЭГ – этиленгликоль; E<sub>св</sub> – энергия связи; ПЭЯ – параметр элементарной ячейки.

Статья написана по результатам конференции “Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials” (Новосибирск, 31 октября–3 ноября 2022).

низковалентных катионов  $\text{Ni}^{2+}$  в структуру оксидного носителя  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [16, 20]. Для усиления выраженности взаимодействия металл–носитель и увеличения дисперсности активного компонента разрабатываются катализаторы метанирования оксидов углерода, представляющие собой смешанные оксиды  $\text{Ni–Ce–O}$  [18, 21–24],  $\text{Ni–Ce–Zr–O}$  [25]. Ранее нами были синтезированы катализаторы  $\text{Ni–Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с использованием метода полимерного предшественника (метода Пекини), и по результатам комплексной структурной диагностики установлено формирование твердого раствора замещения  $\text{Ni–Ce–Zr–O}$  со структурой типа флюорита [26]. Было показано, что твердый раствор  $\text{Ni–Ce–Zr–O}$  не стабилен, под воздействием температуры в восстановительной атмосфере происходит его расслоение с образованием частиц металлического никеля. Сопоставление результатов наших исследований нанесенных  $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  катализаторов, полученных методами пропитки [27] и катализатора  $\text{Ni–Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , приготовленного методом Пекини [26], говорит о том, что применение метода Пекини позволяет существенно увеличить дисперсность частиц никеля.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств никельсодержащих катализаторов  $\text{Ni–Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , синтезированных методом Пекини, в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Образцы катализаторов охарактеризованы с использованием широкого комплекса физико-химических методов исследования, в частности методами порошковой дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопией комбинационного рассеяния (КР), а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Структурная диагностика ультрадисперсных компонентов материалов проведена рентгенографическим методом анализа распределения атомных пар (pair distribution function analysis – PDF) с проведением экспериментов на синхротронном излучении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Образцы катализаторов синтезированы методом Пекини согласно ранее опробованной схеме, позволившей получить твердые растворы  $\text{Ni–Ce–Zr–O}$  [26]. Были приготовлены никельсодержащие катализаторы  $\text{Ni–Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  с мольным соотношением  $\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$  и содержанием никеля 9 вес. %, а также образец сравнения без никеля с соотношением  $\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$  ( $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ).

В качестве солей-предшественников использованы нитраты  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Нитраты необходимых металлов растворяли в воде, в образовавшиеся растворы добавляли лимонную кислоту (ЛК) в мольном

соотношении ЛК : (сумма ионов металлов) равным 1 : 1. Далее в раствор при перемешивании прикапывали этиленгликоль (ЭГ) в мольном соотношении ЭГ : ЛК = 2 : 3. Раствор упаривали при  $100^\circ\text{C}$  для удаления избытка растворителя и формирования твердой полимерной матрицы. После охлаждения полимерная матрица была растерта в ступке до однородного порошка. Порошки помещали в стальную лодочку с крышкой и прокаливали. Образцы катализаторов  $\text{Ni–Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , прокаленные при температурах  $450$  и  $500^\circ\text{C}$ , обозначены как NCZ-450 и NCZ-500 соответственно. Образец сравнения  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  был прокален при температуре  $450^\circ\text{C}$  и обозначен как CZ-450.

Элементный состав всех синтезированных образцов, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, соответствовал заданному при синтезе в рамках ошибки определения.

### *Исследование каталитических свойств*

Проведены сравнительные исследования активности в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  образцов NCZ-450 и NCZ-500 (9 вес. % Ni) по сравнению с нанесенным образцом эквивалентного состава 9 вес. %  $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (Ni/CZ), приготовленным методом пропитки и ранее охарактеризованным в работе [16], а также с промышленным катализатором метанирования оксидов углерода НИАП-07-05 (38 вес. %  $\text{NiO}$ , 12 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 50 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с гораздо более высоким содержанием Ni.

Эксперименты осуществляли в проточном кварцевом трубчатом U-образном реакторе (внутренний диаметр – 3 мм) при атмосферном давлении в интервале температур  $200$ – $450^\circ\text{C}$ . Загрузка катализатора составляла 125 мг, фракция  $0.25$ – $0.5$  мм, скорость подачи реакционной смеси –  $30000 \text{ см}^3 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ . Состав подаваемой смеси (об. %):  $4 \text{ CO}_2 + 16 \text{ H}_2 + 80 \text{ Ar}$  (баланс). Температуру контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая находилась в непосредственном контакте со слоем катализатора и была помещена в его центр. Катализаторы предварительно нагревали в потоке He до  $170^\circ\text{C}$  и восстанавливали в потоке  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 1 ч при  $400^\circ\text{C}$ . Анализ смеси до и после реактора производили с помощью газового хроматографа GX-1000 (“Хромос”, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (коллонка – молекулярные сита CaA) и пламенно-ионизационным детектором (коллонка – Porapak Q) с метанатором, что позволяет определять содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  вплоть до 1 ppm. Отклонения концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в исходной смеси от заданных не превышали  $\pm 0.5$  и 1 об. % соответственно. Равновесные составы рассчитывали с помощью программы HSC 7.0 в предположении,

что они содержали только газообразные вещества ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

*Исследование образцов  
физико-химическими методами*

Порошковые дифракционные картины получены в геометрии на просвет с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ) на приборе STOE STADI MP (“STOE”, Германия) с детектором MYTHEN2 1K (“Dectris AG”, Швейцария). Измерения проведены сканированием в интервале углов  $1^\circ$ – $35^\circ$  шагом  $0.015^\circ$  по  $2\theta$ . Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли с применением базы данных ICDD PDF-4+. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз определяли из уширения пиков по уравнению Шеррера с учетом инструментального уширения, измеренного по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c ( $\text{LaB}_6$ ). Ошибка определения размера ОКР – 0.5 нм.

Рентгенографический метод распределения атомных пар был привлечен для диагностики образцов на атомарном уровне структуры и выявления возможных высокодисперсных компонентов, не детектируемых методом РФА. Функция распределения атомных пар,  $G(r)$ , отображает корреляции в упорядочении атомов. Положения пиков кривой  $G(r)$  соответствуют межатомным расстояниям в исследуемом материале. Амплитуда пиков зависит от координационных чисел и рассеивающей способности атомов. Функция  $G(r)$  рассчитывается путем Фурье-преобразования интерференционной части рассеяния рентгеновских лучей по общепринятой формуле:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Qi(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (2)$$

где  $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$  – модуль волнового вектора,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $i(Q)$  – интерференционная (структурная) часть интенсивности рассеяния,  $r$  – расстояние.

На практике верхний предел интегрирования ограничен экспериментально достигнутым значением модуля волнового вектора  $Q_{\text{max}}$ . При сильном уменьшении значения  $Q_{\text{max}}$  ухудшается разрешение функции  $G(r)$  из-за уширения пиков и их перекрывания с возникающими волнами обрыва. Для получения большего значения  $Q_{\text{max}}$  рентгенографические измерения проводят в максимально большом диапазоне углов в жестком излучении. В настоящей работе рентгенографические данные были получены в геометрии на отражение на станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние” на 2-м канале ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Ново-

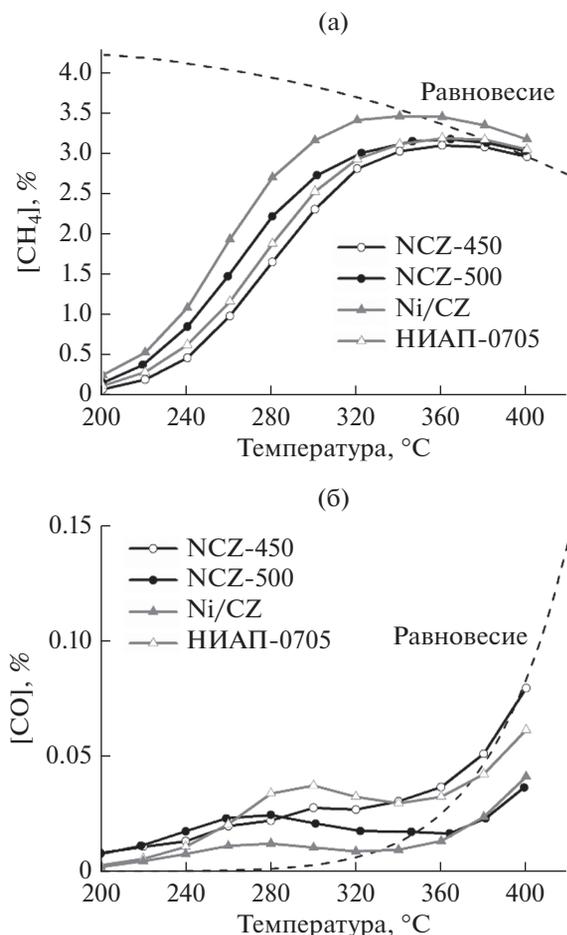
сибирск) [28, 29]. Эксперименты выполнены с использованием излучения с  $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$  в интервале углов  $3^\circ$ – $138^\circ$  по  $2\theta$  с шагом  $0.1^\circ$ . Вместо кристалла-анализатора выступала приемная щель 0.5 мм. Экспериментальные данные соответствуют значению  $Q_{\text{max}} = 16.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Расчет функций  $G(r)$  осуществляли с помощью программы PDFgetX2 [30]. Обработка исходных кривых рассеяния рентгеновских лучей включала введение поправок на фон, поглощение, поляризацию, исключение некогерентного комптоновского рассеяния, выделение интерференционной части интенсивности рассеяния с последующим Фурье-преобразованием [31]. Расчет модельных функций  $G(r)$  производили с применением программы PDFfit2 [32] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD [33]. Программа PDFfit2 имеет опцию расчета и включения волн обрыва в модельные функции  $G(r)$  на основании заданного значения  $Q_{\text{max}}$ .

Образцы были исследованы методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в темнопольном режиме с использованием HAADF (High-angle annular dark-field) детектора для регистрации электронов, рассеянных под большими углами. Эксперименты проводили на микроскопе Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астigmatизма при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный анализ выполняли по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием спектрометра Super-X EDX (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды). Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на стандартные медные сетки, покрытые пористой углеродной пленкой.

Химический состав поверхности образцов исследовали методом РФЭС с применением спектрометра фирмы “SPECS SurfaceNanoAnalysisGmbH” (Германия), оснащенного полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9. Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение  $\text{AlK}_\alpha$  ( $h\nu = 1486.61 \text{ эВ}$ ). Калибровку шкалы энергий связи ( $E_{\text{св}}$ ) производили по линии  $\text{Ce}3d_{3/2}\text{-u}''$  церия ( $E_{\text{св}} = 916.7 \text{ эВ}$ ). Относительные содержания элементов в зоне анализа определяли по интегральным интенсивностям линий с учетом сечений фотоионизации соответствующих термов [34]. После вычитания фона по методу Ширли экспериментальный спектр разлагали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Данные обрабатывали с помощью пакета программ CasaXPS [35].

Исследования методом РФЭС проводили в режиме *pseudo in situ* для катализатора NCZ-450 после окислительной и восстановительной обра-



**Рис. 1.** Зависимости выходных концентраций CH<sub>4</sub> (а) и CO (б) при метанировании CO<sub>2</sub> от температуры на исследуемых катализаторах NCZ-450, NCZ-500 и на образцах сравнения Ni/CZ и НИАП-07-05.

боток при температуре 400°C и давлении 1000 мбар в течение 30 мин в атмосфере кислорода и водорода соответственно. Спектрометр оснащен специальной ячейкой высокого давления, позволяющей обрабатывать образцы и переносить их в камеру анализатора без контакта с воздухом.

Изучение катализаторов методом хемосорбции CO осуществляли на ТПВ/ТПД-анализаторе ChemBET Pulsar (“Quantachrome Inst.”, США). Для этого 0.05 г образца помещали в кварцевую трубку, нагревали в потоке H<sub>2</sub> до 400°C (скорость нагрева – 10°C/мин) и выдерживали при этой температуре 60 мин. По поглощению водорода судили о полном восстановлении катализатора. Далее в токе He образец охлаждали до 30°C и проводили импульсное титрование смесью 10% CO в He до его полного насыщения. Из полученных данных рассчитывали площадь поверхности и размер частиц Ni в предположениях сферической формы частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме металла.

Исследование образцов катализаторов методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполняли на спектрометре Т64000 (“Horiba Jobin Yvon”, Япония). Спектры регистрировали в геометрии обратного рассеяния при температуре окружающей среды с использованием для возбуждения Ar + лазера; длина волны – 514.5 нм. Спектральное разрешение – не менее 2 см<sup>-1</sup>. Мощность лазерного луча на образце составляла около 2 мВт.

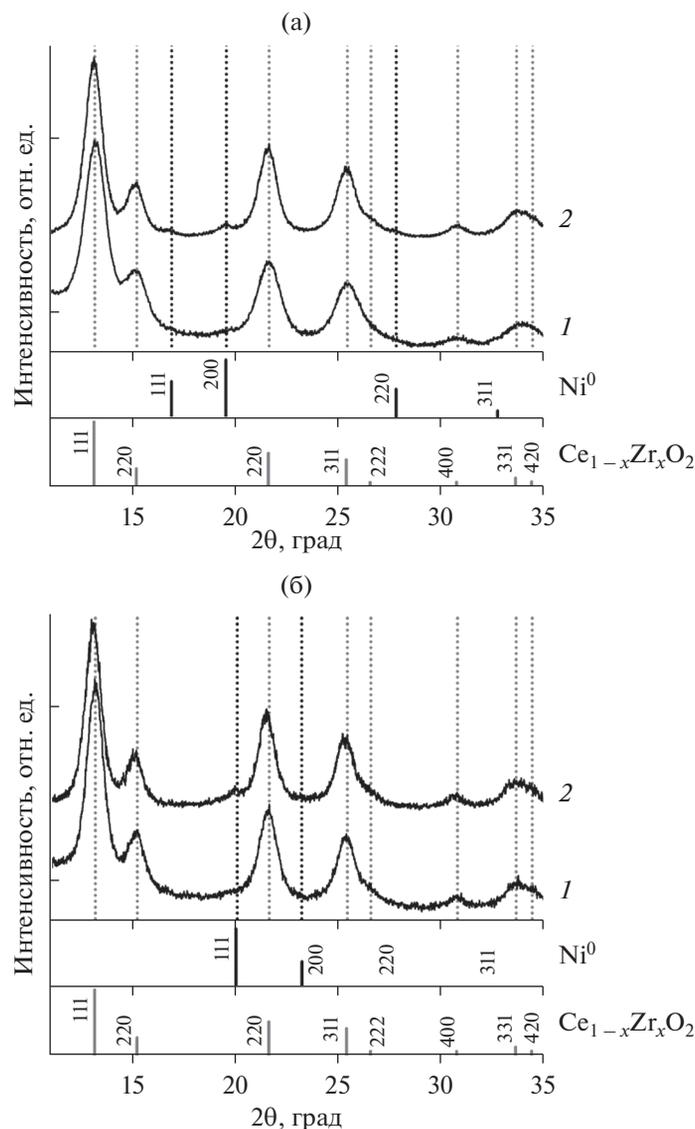
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитические свойства

На рис. 1 представлены зависимости концентраций продуктов реакции метанирования CO<sub>2</sub> от температуры. Видно, что для всех катализаторов концентрация метана увеличивается с повышением температуры, достигает максимума и далее уменьшается, совпадая с равновесной. Концентрация CO возрастает с температурой, но не превышает 0.1 об. %. При  $T < 350^\circ\text{C}$  концентрация CO больше равновесного значения. Это указывает на то, что CO является одним из промежуточных продуктов реакции. При  $T > 350^\circ\text{C}$  концентрация CO приближается к равновесной. Катализаторы обеспечивают образование метана с высокой селективностью за счет быстрого метанирования CO как возможного промежуточного продукта. Полученные методом Пекини катализаторы NCZ-450 и NCZ-500 показали довольно высокую активность в исследуемой реакции, близкую к таковой промышленного катализатора НИАП-07-05, содержащего почти в 4 раза больше никеля. Однако NCZ-450 и NCZ-500 проявляют меньшую активность по сравнению с нанесенным образцом Ni/CZ с эквивалентным содержанием никеля, приготовленным методом пропитки.

### Физико-химические свойства

Порошковые дифракционные картины образцов NCZ-450 и NCZ-500 до проведения реакции представлены на рис. 2а. В табл. 1 приведены определенные значения параметра элементарной ячейки (ПЭЯ) зафиксированных кристаллических фаз и средние размеры ОКР ( $D^{\text{OKP}}$ ). На всех рентгенограммах наблюдаются интенсивные рефлексы, характерные для оксида с кубической структурой типа флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Значение ПЭЯ данного смешанного оксида в образце CZ-450 без никеля ( $a = 5.352 \text{ \AA}$ ) соответствует заданному катионному составу  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  (Ce : Zr = 3 : 1) согласно линейной зависимости параметра от степени катионного замещения в твердых растворах  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [16]. На рентгенограмме NCZ-450, в состав которого входит никель, отсутствуют дополнительные рефлексы от никельсодержащих кристаллических фаз. ПЭЯ смешанно-



**Рис. 2.** а – Порошковые дифракционные картины исходных катализаторов NCZ-450 (1) и NCZ-500 (2); б – порошковые дифракционные картины катализаторов NCZ-450 (1) и NCZ-500 (2) после каталитических испытаний.

го оксида со структурой флюорита ( $a = 5.345 \text{ \AA}$ ) меньше по сравнению с ПЭЯ оксида в образце сравнения CZ-450 ( $a = 5.352 \text{ \AA}$ ). Уменьшение ПЭЯ, а также отсутствие детектируемых методом РФА никельсодержащих кристаллических фаз указывают на то что, в образце NCZ-450 никель не сегрегируется в виде индивидуальных соединений никеля, а включен в состав смешанной оксидной фазы Ni–Ce–Zr–O. Значение ПЭЯ смешанного оксида в образце NCZ-450 ( $a = 5.345 \text{ \AA}$ ) близко к таковому для ранее полученного и охарактеризованного твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O ( $a = 5.344 \text{ \AA}$ ) [26]. Предложенная схема синтеза [26] дает воспроизводимые результаты. В образце NCZ-500, прокаленном при более высокой температуре, методом РФА зафиксирована кристалличе-

ская фаза оксида никеля NiO (PDF#00-047-1049,  $a = 4.177 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). На рентгенограмме имеются характерные для нее уширенные рефлексы низкой интенсивности. Фаза NiO высокодисперсная, средний размер ОКР составляет всего 3.5 нм. Кроме того, определенное значение ПЭЯ для смешанного оксида со структурой флюорита в данном образце ( $a = 5.350 \text{ \AA}$ ) близко к таковому для немодифицированного смешанного оксида  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  ( $a = 5.352 \text{ \AA}$ ). По-видимому, повышение температуры термообработки на воздухе с 450 до 500 С приводит к расслоению твердого раствора Ni–Ce–Zr–O с образованием высокодисперсных частиц оксида никеля (рис. 2а, табл. 1).

Порошковые дифракционные картины образцов NCZ-450 и NCZ-500 после испытаний в реак-

**Таблица 1.** Фазовый состав и структурные характеристики кристаллических фаз в исходных и испытанных катализаторах по данным порошковой дифракции также размеры частиц Ni<sup>0</sup> в испытанных катализаторах по данным хемосорбции CO

Образец	До каталитических испытаний				После каталитических испытаний				
	оксид со структурой типа флюорита		NiO		оксид со структурой типа флюорита		Ni <sup>0</sup>		
	ПЭЯ <i>a</i> , Å	<i>D</i> <sup>ОКР</sup> , нм	ПЭЯ <i>a</i> , Å	<i>D</i> <sup>ОКР</sup> , нм	ПЭЯ <i>a</i> , Å	<i>D</i> <sup>ОКР</sup> , нм	ПЭЯ <i>a</i> , Å	<i>D</i> <sup>ОКР</sup> , нм	<i>D</i> <sup>хем</sup> , нм
CZ-450	5.352(1)	5.5	—	—	—	—	—	—	—
NCZ-450	5.345(1)	4.0	—	—	5.353(1)	4.0	—	—	19.0
NCZ-500	5.350(1)	4.0	4.182(1)	3.5	5.352(1)	4.0	3.526(1)	5.0	45.0

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

ции метанирования представлены на рис. 2б. Установлено, что в образце NCZ-500 в восстановительных условиях каталитической реакции происходит восстановление частиц оксида никеля NiO с образованием частиц металлического никеля Ni<sup>0</sup>. На рентгенограмме NCZ-500 фиксируются рефлексы от кристаллической фазы Ni<sup>0</sup> (PDF #00-004-085, *a* = 3.524 Å, пр. гр. *Fm* $\bar{3}m$ ). Определенный средний размер ОКР фазы Ni<sup>0</sup> составляет 5 нм (табл. 1). На рентгенограмме образца NCZ-450 после каталитических испытаний не появляются рефлексы от никельсодержащих фаз, но отмечено увеличение ПЭЯ смешанного оксида до значения *a* = 5.353 Å, близкого к таковому оксида Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> без никеля. Рост параметра смешанного оксида указывает на выход катионов никеля меньшего размера из структуры смешанного оксида. Отсутствие рефлексов от никельсодержащих фаз может быть обусловлено их высокой дисперсностью. Таким образом, анализ данных порошковой дифракции говорит о возможности формирования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O в образце NCZ-450. Однако твердый раствор не стабилен. Термическая обработка катализатора в восстановительных условиях реакции метанирования приводит к его расслоению с выходом никеля из его состава.

Проведено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния катализатора NCZ-450, который, согласно данным порошковой дифракции, представляет собой твердый раствор замещения Ni–Ce–Zr–O. Исследован также образец сравнения без никеля CZ-450. Результаты представлены на рис. 3. Спектры образцов содержат основную интенсивную характерную для флюоритной фазы моду F<sub>2g</sub> (475 см<sup>-1</sup>), поперечную акустическую моду второго порядка 2TA (297 см<sup>-1</sup>) и дефектно-индуцированную моду D при 605 см<sup>-1</sup>. Для никельсодержащего образца NCZ-450 наблюдаются сдвиг и сильное уширение моды F<sub>2g</sub> по сравнению с CZ-450. Это указывает на сильное искажение кристаллической структуры

оксида со структурой флюорита, которое может быть обусловлено встраиванием в структуру катионов никеля. Такое искажение закономерно из-за различий в характерной координации и радиусов катионов никеля, церия и циркония. Катионам Ni<sup>2+</sup> (*r* = 0.69 Å) присуща октаэдрическая координация анионами кислорода в структуре NiO, а катионы Ce<sup>4+</sup> (*r* = 0.97 Å) и Zr<sup>4+</sup> (*r* = 0.84 Å) в структуре CeO<sub>2</sub> имеют кубическую координацию. Кроме того, спектр образца CZ-450 отличается значительным увеличением интенсивности моды D, которая зависит от концентрации точечных дефектов в структуре в виде кислородных вакансий [36, 37]. Для смешанных оксидов на основе диоксида церия со структурой флюорита соотношение интенсивностей мод *I*(D)/*I*(F<sub>2g</sub>) используется в качестве индикатора плотности кислородных вакансий [37–39]. Увеличение интенсивности D моды в спектре никельсодержащего катализатора NCZ-450 указывает на существенное повышение содержания в структуре смешанного оксида вакансий по кислороду. Появление вакансий по кислороду закономерно при внедрении низковалентных катионов Ni<sup>2+</sup> в структуру Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Таким образом, данные спектроскопии комбинационного рассеяния также свидетельствуют в пользу образования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O в образце NCZ-450 с дефектной, “напряженной” кристаллической структурой.

Образец NCZ-450, не содержащий детектируемых методом РФА никельсодержащих кристаллических фаз, был дополнительно исследован комплексом методов, способных идентифицировать состояние и структуру высокодисперсных или структурно-разупорядоченных компонентов.

Анализ полученных изображений СПЭМ с картами распределения элементов в выбранной области по данным ЭДС (рис. 4) подтвердил отсутствие в исходном образце NCZ-450 сегрегированных частиц индивидуальных соединений никеля. Наблюдаемое равномерное распределение никеля на атомарном уровне свидетельствует в пользу

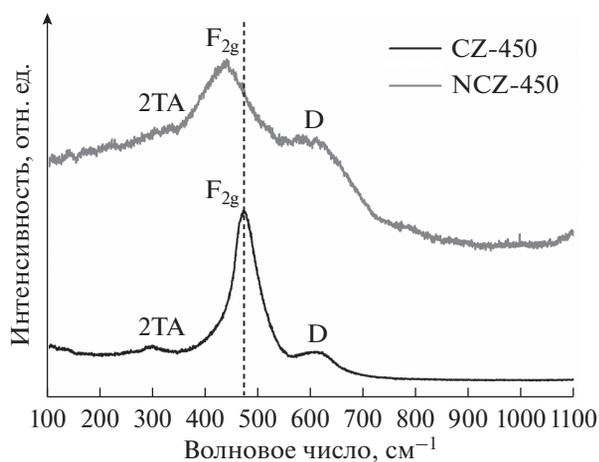


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния катализатора NCZ-450 и образца сравнения CZ-450 без никеля.

формирования в образце NCZ-450 твердого раствора Ni–Ce–Zr–O. Исследование NCZ-450 после каталитических испытаний методами электронной микроскопии подтвердило предположение о распаде твердого раствора Ni–Ce–Zr–O в восстановительных условиях реакции метанирования. Анализ распределения элементов по данным ЭДС выявил отдельные никельсодержащие частицы размером от 2 до 7 нм наряду с небольшим количеством включений никеля атомарного масштаба (рис. 5).

Проведена диагностика катализатора NCZ-450 с использованием рентгенографического метода анализа распределения атомных пар с целью идентификации возможных высокодисперсных соединений. На рис. 6а показана экспериментальная функция *распределения* атомных пар исходного катализатора. Все координационные пики на кривой  $G(r)$  соответствуют локальному упо-

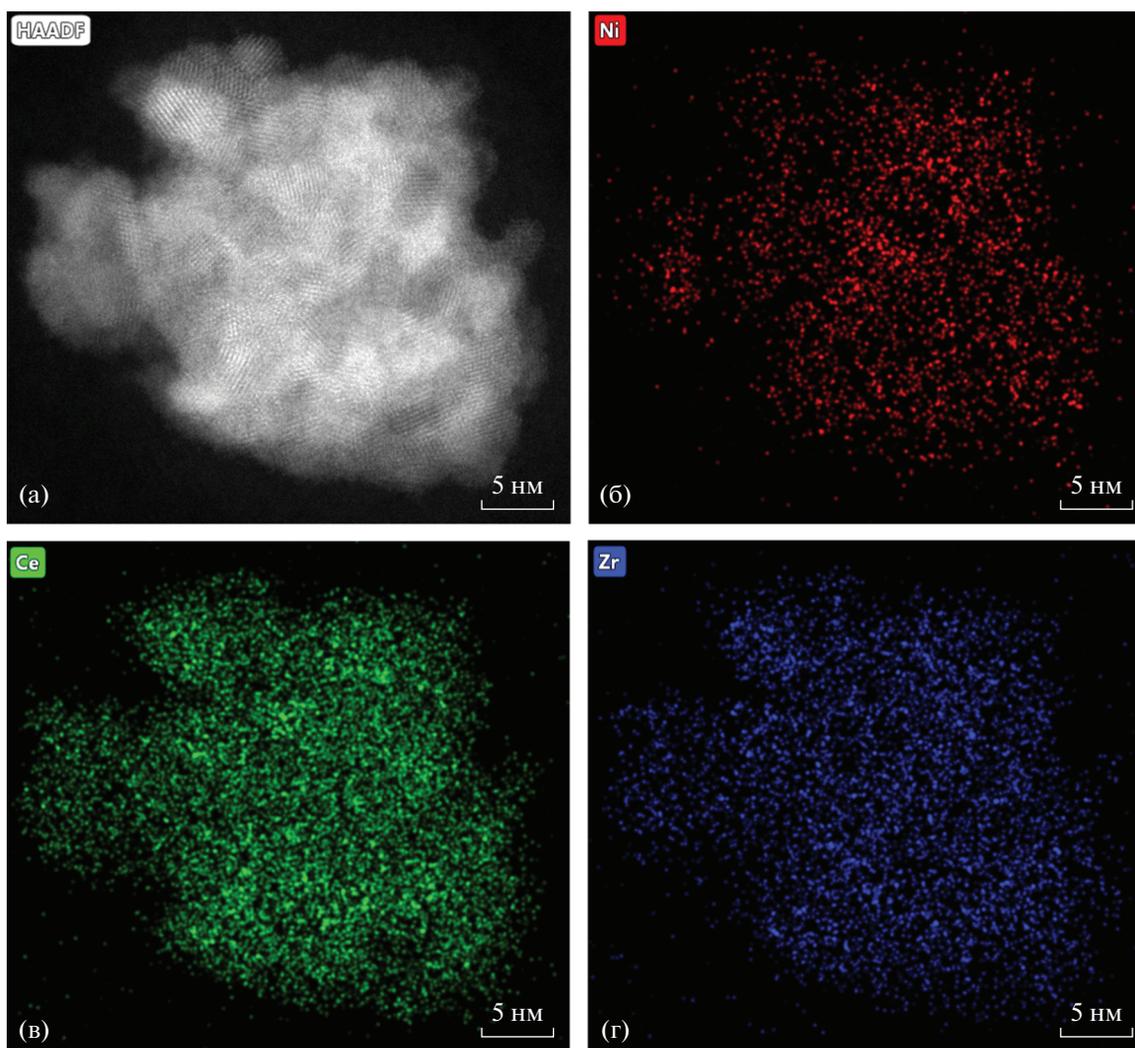


Рис. 4. СПЭМ-изображение исходного образца NCZ-450 (а) и карты распределения элементов в анализируемой области согласно данным ЭДС (б, в, г).

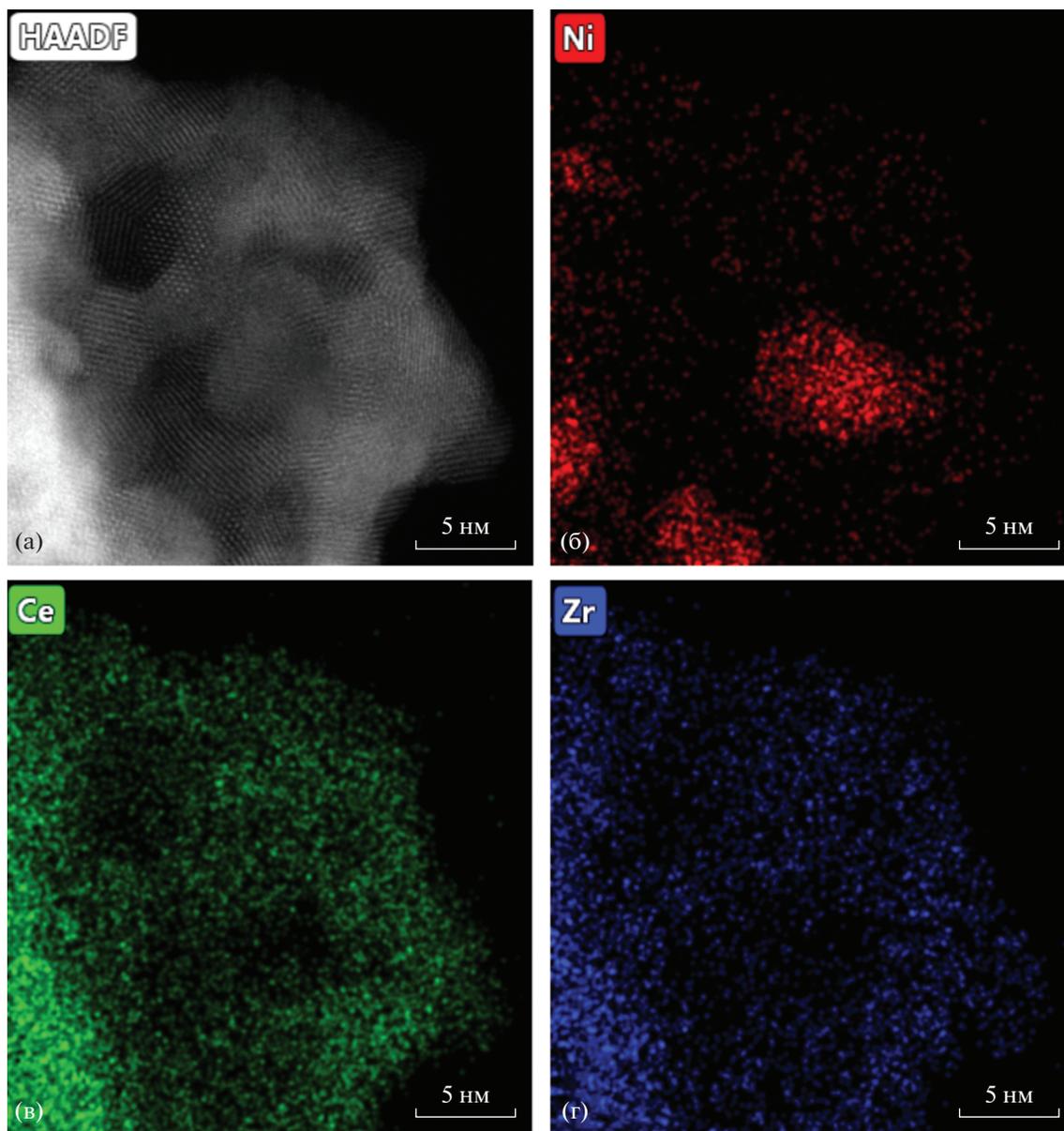
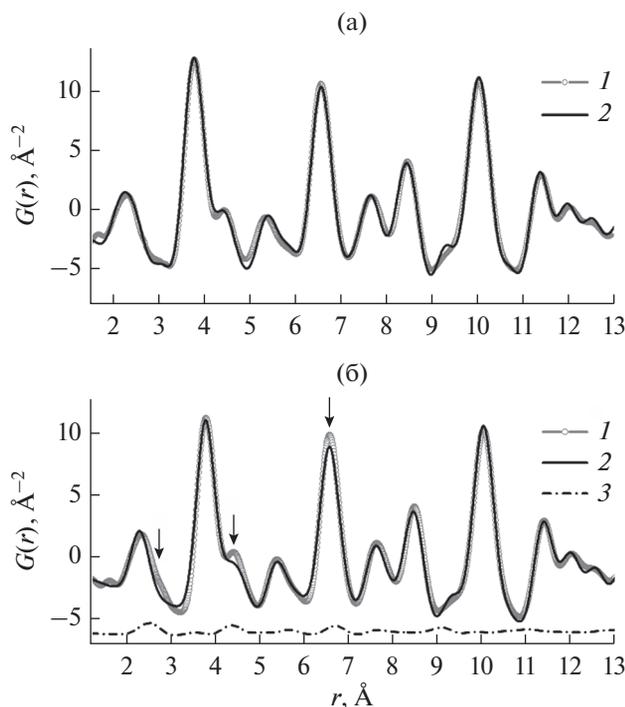


Рис. 5. СПЭМ-изображение образца NCZ-450 после испытаний в реакции метанирования (а) и карты распределения элементов в анализируемой области согласно данным ЭДС (б, в, г).

рядочению атомов, характерному для оксида со структурой типа флюорита (рис. 6а). Дополнительных координационных пиков от никельсодержащих фаз не зафиксировано. Рассчитана функция  $G(r)$  для модели частиц твердого раствора замещения  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8}$  со структурой типа флюорита, которая хорошо совпадает с экспериментальной кривой. Таким образом, анализ ближнего порядка атомов тоже свидетельствует в пользу отсутствия в исходном катализаторе NCZ-450 индивидуальных никельсодержащих соединений и образования твердого раствора замещения Ni–Ce–Zr–O. На рис. 6б приведена экспериментальная функция  $G(r)$  для катализатора, испытан-

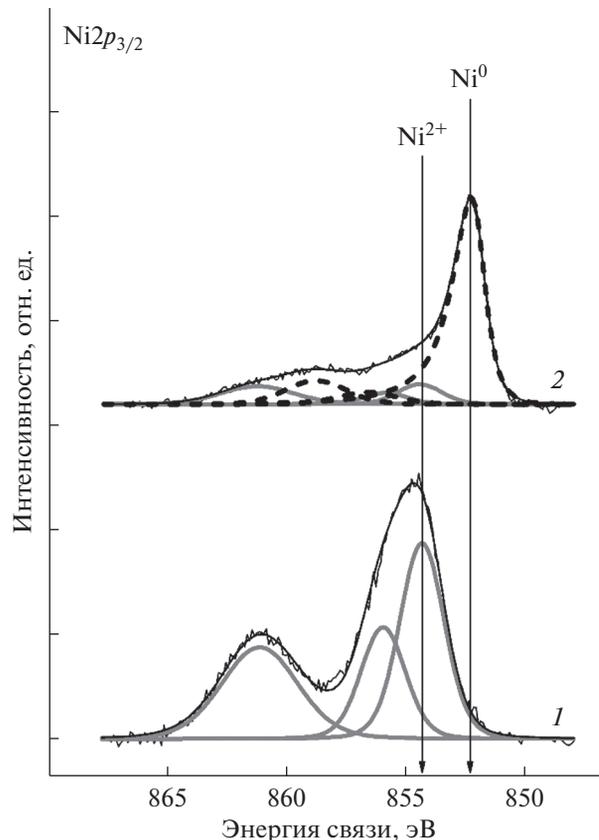
ного в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Координационные пики на кривой  $G(r)$  также соответствуют локальному упорядочению атомов, характерному для оксида со структурой типа флюорита. Однако при анализе кривой  $G(r)$  обнаружено появление дополнительного пика на расстоянии  $r = 2.5 \text{ \AA}$ . Это значение близко к межатомному расстоянию в структуре металлического никеля  $\text{Ni}^0$ . Сопоставление экспериментальной функции с модельной, рассчитанной для твердого раствора  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  без никеля, хорошо иллюстрирует наличие на экспериментальной кривой дополнительных пиков на расстояниях 2.5, 4.3 и 6.6  $\text{ \AA}$  (рис. 6б). Все эти межатомные расстояния характерны для структуры



**Рис. 6.** а – Экспериментальная функция распределения атомных пар  $G(r)$  исходного катализатора NCZ-450 (1) в сопоставлении с модельной функцией  $G(r)$ , рассчитанной для частиц твердого раствора  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{1.8}$  размером 4.0 нм (2); б – экспериментальная функция  $G(r)$  испытанного катализатора NCZ-450 (1) в сопоставлении с модельной функцией  $G(r)$ , рассчитанной для частиц твердого раствора  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  размером 4.0 нм (2) и частиц  $\text{Ni}^0$  размером 3.0 нм (3).

металлического никеля  $\text{Ni}^0$ . Таким образом, диагностика испытанного катализатора на атомарном уровне структуры позволила установить, что зафиксированные методом электронной микроскопии ультрадисперсные никельсодержащие частицы являются частицами металла  $\text{Ni}^0$ .

Методом РФЭС в режиме *pseudo in situ* проведено исследование состава поверхности катализатора NCZ-450 после окислительной обработки в атмосфере кислорода и восстановительной обработки в водородсодержащей атмосфере. На рис. 7 представлены полученные спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$ . Спектр катализатора после окислительной обработки соответствует никелю в состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ . Наблюдается основной пик с энергией связи в районе 854.3 эВ, а также core-level сателлиты в районе 856.2 и 861.1 эВ. Наличие данных сателлитов, определяемых многоэлектронными процессами, характерно для соединений  $\text{Ni}^{2+}$  [40, 41]. Такие сателлиты присутствуют в спектрах  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{NiSiO}_3$  [42–44]. В спектре катализатора после восстановления имеется основной интенсивный пик с энергией связи ( $E_{\text{св}}$ ) в районе 852.3 эВ с дополнительными пиками в районе 856.8 и



**Рис. 7.** Спектры  $\text{Ni}2p_{3/2}$  катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной (1) и восстановительной (2) средах.

858.9 эВ. Данная структура спектра соответствует никелю в металлическом состоянии  $\text{Ni}^0$  [43]. Установлено, что доля никеля в металлическом состоянии составляет 79% (табл. 2). Таким образом, с использованием метода РФЭС показано, что в ходе восстановительной обработки на поверхности катализатора, действительно, образуются частицы металлического никеля  $\text{Ni}^0$ . В спектре также наблюдаются пики в районе 854.3 и 856.2 эВ, что может говорить о наличии в образце катионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$ . Не исключено, что небольшая доля катионов никеля  $\text{Ni}^{2+}$  может сохраняться в структуре смешанного оксида.

На рис. 8а приведены спектры  $\text{Zr}3d$  катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной и восстановительной средах. Все они хорошо описываются одним дублетом  $\text{Zr}3d_{5/2}-\text{Zr}3d_{3/2}$  с энергией связи  $\text{Zr}3d_{5/2}$  в районе 182.0–182.2 эВ, что соответствует цирконию в состоянии  $\text{Zr}^{4+}$ . Для стехиометрического оксида  $\text{ZrO}_2$  значение энергии связи  $\text{Zr}3d_{5/2}$  лежит в диапазоне 182.2–183.3 эВ [45–47].

На рис. 8б также представлены спектры  $\text{Ce}3d$  катализатора NCZ-450 после обработки в окис-

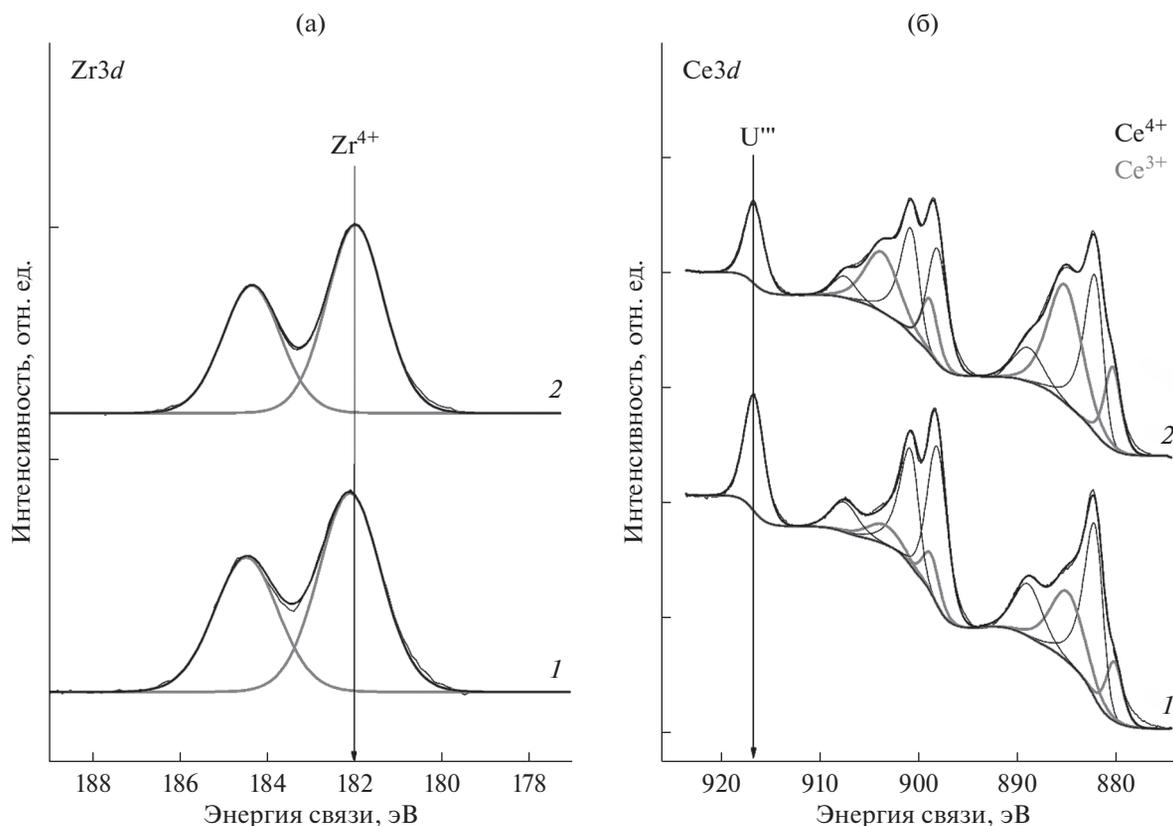
**Таблица 2.** Состав поверхности катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной и восстановительной водородсодержащей средах

Обработка	[Ni]/([Ce]+[Zr])	[O]/([Ce]+[Zr])	Ni <sup>0</sup> , %	Ce <sup>3+</sup> , %
Окислительная	0.074	2.47	0	25
Восстановительная	0.046	1.90	79	44

лительной и восстановительной средах. Как известно, спектры Ce3d имеют сложную форму. Во-первых, в результате спин-орбитального взаимодействия 3d-уровень церия расщепляется на два подуровня Ce3d<sub>5/2</sub> и Ce3d<sub>3/2</sub>, что приводит к появлению в спектре дублета с соотношением интегральных интенсивностей линий 3 : 2. Во-вторых, каждая компонента дублета расщепляется на 3 линии в случае CeO<sub>2</sub> (v/u, v''/u'', v'''/u''') или на две линии в случае Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (v'/u', v<sub>0</sub>/u<sub>0</sub>). Определив относительные интенсивности данных компонент, можно оценить долю ионов Ce<sup>3+</sup> [48, 49]. Доля катионов Ce<sup>3+</sup> для катализатора после обработки в кислороде составляет 25%. При нагреве катализатора в атмосфере водорода восстановление оксида NiO до металла Ni<sup>0</sup> сопровождается частичным восстановлением поверхности оксида

Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с существенным увеличением содержания катионов Ce<sup>3+</sup> до 44% (табл. 2.) По всей видимости, имеет место спилловер-эффект, когда легкие активированные адсорбированные частицы водорода (H<sub>алс</sub>) диффундируют с поверхности металлических частиц Ni<sup>0</sup> на поверхность носителя с ее восстановлением, как было ранее показано в исследовании нанесенных никельсодержащих катализаторов [16].

На основании данных хемосорбции CO определены площадь поверхности и размер металлических частиц Ni<sup>0</sup>, сформировавшихся в катализаторах NCZ-450 и NCZ-500 после каталитических испытаний в реакции метанирования CO<sub>2</sub> (табл. 1). Средний размер частиц Ni<sup>0</sup>, рассчитанный по результатам хемосорбции, оказался очень большим – 19 и 45 нм для катализаторов NCZ-450

**Рис. 8.** Спектры Zr3d (а) и Ce3d (б) катализатора NCZ-450 после обработки в окислительной (1) и восстановительной (2) средах.

и NCZ-500 соответственно. В тоже время по данным порошковой дифракции, рентгенографического метода анализа распределения атомов и электронной микроскопии испытанный катализатор NCZ-450 содержит ультрадисперсные частицы  $\text{Ni}^0$  размером менее 3 нм. В образце NCZ-500 после каталитических испытаний методом порошковой дифракции показано образование кристаллитов  $\text{Ni}^0$  со средним размером 5 нм, что также было подтверждено методом электронной микроскопии (снимки не представлены). Такие сильные различия указывают на плохую доступность поверхности частиц  $\text{Ni}^0$  для газообразных реагентов. По всей видимости, высокодисперсные частицы металла  $\text{Ni}^0$  в образцах NCZ-450 и NCZ-500 после каталитических экспериментов сильно декорированы частицами смешанного оксида  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . В образце NCZ-450 в восстановительных условиях каталитической реакции образующиеся при распаде твердого раствора  $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$  высокодисперсные частицы  $\text{Ni}^0$  остаются частично инкапсулированными в объеме носителя  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . На это указывают данные РФЭС, которые свидетельствуют о существенном уменьшении относительного содержания атомов никеля ( $[\text{Ni}]/([\text{Ce}]+[\text{Zr}])$ ) на поверхности катализатора NCZ-450 после его восстановительной обработки (табл. 2). По-видимому, декорирование частицами носителя обуславливает стабильность образующихся при восстановлении частиц  $\text{Ni}^0$  к спеканию. Катализатор NCZ-450 был исследован методом порошковой дифракции после обработки в течение 16 ч в водороде при  $450^\circ\text{C}$ . Кристаллическая фаза  $\text{Ni}^0$  не была зарегистрирована. Это говорит о том, что ультрадисперсные кристаллиты  $\text{Ni}^0$  устойчивы к спеканию, долгая выдержка образца в восстановительных условиях не приводит к их укрупнению.

Таким образом, использование метода Пекини позволяет добиться высокой дисперсности соединений никеля в катализаторах  $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ . Однако образующиеся при распаде твердого раствора  $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$  никельсодержащие частицы частично декорированы частицами смешанного оксида  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , что ухудшает доступность поверхности частиц для молекул газообразных реагентов. По этой причине образцы NCZ-450 и NCZ-500 уступают по активности нанесенному катализатору  $\text{Ni}/\text{CZ}$  эквивалентного состава (рис. 1), содержащему после каталитических испытаний по данным хемосорбции и микроскопии частицы  $\text{Ni}^0$  размером около 10 нм [16].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структурных особенностей и каталитических свойств в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  никельсодержащих катализаторов

$\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , синтезированных методом Пекини. Показано, что метод Пекини позволяет получить оксидный прекурсор, представляющий собой твердый раствор замещения  $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ . Данный твердый раствор не стабилен при повышенных температурах. Установлено, что атомы никеля выходят из его состава при нагреве материала в окислительной воздушной среде до температуры  $500^\circ\text{C}$  и при нагреве в восстановительной водородсодержащей среде до температуры  $400^\circ\text{C}$  с сегрегированием ультрадисперсных частиц оксида  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}^0$  соответственно. Образцы проявляют хорошую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ , сопоставимую с таковой промышленного катализатора НИАП-07-05, но уступают нанесенным системам. Хотя метод приготовления обеспечивает формирование ультрадисперсных соединений никеля, только часть поверхности никельсодержащих частиц доступна для реагентов вследствие их декорирования частицами смешанного оксида  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методами электронной микроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией выполнены с применением оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

В работе также использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bailera M., Lisbona P., Romeo L.M., Espatolero S.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 69. P. 292.
2. *Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S.* // *Fuel.* 2016. V. 166. P. 276.
3. *Hidalgo D., Martín-Marroquín J.M.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V 132. P. 110057.
4. *Wang W., Wang S., Ma X., Gong J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 7. P. 3703.
5. *Ashok J., Pati S., Hongmanorom P., Tianxi Z., Junmei C., Kawi S.* // *Catal. Today.* 2020. V. 356. P. 471.
6. *Fan W.K., Tahir M.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. P. 105460.
7. *Lee W.J., Li C., Prajitno H., Yoo J., Patel J., Yang Y., Lim S.* // *Catal. Today.* 2021. V. 368. P. 2.
8. *Ли Ч., Бянь Л., Чжу Ц., Ван В.* // *Кинетика и катализ.* 2014. V. 55. № 2. P. 226. (*Li Z., Bian L., Zhu Q., Wang W.* // *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. № 2. P. 217.)

9. *Le T.A., Kim M.S., Lee S.H., Kim T.W., Park E.D.* // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 89.
10. *Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 7. P. 5527.
11. *Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N.* // J. Rare Earths. 2015. V. 33. № 6. P. 619.
12. *Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P.V., Paukshtis E.A., Sobyenin V.A., Parmon V.N.* // Top. Catal. 2016. V. 59. № 15–16. P. 1424.
13. *Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 20. P. 9978.
14. *Лу Ч., Лу Б., Лу Ч.* // Кинетика и катализ. 2015. V 56. № 3. P. 326. (*Li Z., Li B., Li Z., Rong X.* // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 3. P. 329.)
15. *Pan Q., Peng J., Sun T., Gao D., Wang S., Wang S.* // Fuel Process. Technol. 2014. V. 123. P. 166.
16. *Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Saraev A.A., Gorlova A.M.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 37. P. 20538.
17. *Martin N.M., Velin P., Skoglundh M., Bauer M., Carlsson P.-A.* // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 5. P. 1086.
18. *Rombi E., Cutrufello M.G., Atzori L., Monaci R., Ardu A., Gazzoli D., Deiana P., Ferino I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 515. P. 144.
19. *Znak L., Stołecki K., Zieliński J.* // Catal. Today. 2005. V. 101. № 2. P. 65.
20. *Ashok J., Ang M.L., Kawi S.* // Catal. Today. 2017. V. 281. P. 304.
21. *Atzori L., Cutrufello M.G., Meloni D., Onida B., Gazzoli D., Ardu A., Monaci R., Sini M.F., Rombi E.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2021. V. 15. № 2. P. 251.
22. *Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 27. P. 8539.
23. *Shan W.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 24. № 1. P. 1.
24. *Bendieb Aberkane A., Yeste M.P., Djazi F., Cauqui M.A.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 15. P. 2627.
25. *Nie W., Zou X., Chen C., Wang X., Ding W., Lu X.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 12. P. 104.
26. *Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Харченко Н.А., Рогожников В.Н., Горлова А.М., Потемкин Д.И.* // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 9. 97829:1–11. (*Pakharukova V.P., Stonkus O.A., Kharchenko N.A., Rogozhnikov V.N., Gorlova A.M., Potemkin D.I.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 9. P. 1424.)
27. *Pakharukova V.P., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Stonkus O.A., Gorlova A.M., Nikitina N.A., Suprun E.A., Brayko A.S. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 18. P. 3207.
28. *Шмаков А.Н., Мытниченко С.В., Цыбуля С.В., Соловьева Л.П., Толочко Б.П.* // Журн. структурной химии. 1994. Т. 35. № 2. С. 85. (*Shmakov A.N., Mytnichenko S.V., Tsybulya S.V., Solovyeva L.P., Tolochko B.P.* // J. Struct. Chem. 1994. V. 35. № 2. P. 224.)
29. *Piminov P.A., Baranov G.N., Bogomyagkov A.V., Berkhaev D.E., Borin V.M., Dorokhov V.L., Karnaeov S.E., Kiselev V.A., Levichev E.B., Meshkov O.I., Mishnev S.I., Nikitin S.A., Nikolaev I.B., Sinyatkin S.V., Vobly P.D., Zolotarev K.V., Zhuravlev A.N.* // Phys. Procedia. 2016. V. 84. P. 19.
30. *Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L.* // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. № 4. P. 678.
31. *Egami T., Billinge S.J.L.* Underneath the Bragg Peaks: Structural analysis of complex materials. Pergamon: New York, 2012.
32. *Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L.* // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
33. *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-for-*WWW*), Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, Germany, 2007.*
34. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
35. *Fairley N.* www.casaxps.com
36. *Hernández-Alonso M.D., Belén Hungría A., Martínez-Arias A., Coronado J.M., Carlos Conesa J., Soria J., Fernández-García M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 13. P. 3524.
37. *McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 4. P. 2435.
38. *Lin S., Hao Z., Shen J., Chang X., Huang S., Li M., Ma X.* // J. Energy Chem. 2021. V. 59. P. 334.
39. *Zou W., Ge C., Lu M., Wu S., Wang Y., Sun J., Pu Y., Tang C., Gao F., Dong L.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 119. P. 98335.
40. *Alders D., Voogt F.C., Hibma T., Sawatzky G.A.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 11. P. 7716.
41. *Van Veenendaal M.A., Sawatzky G.A.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. № 16. P. 2459.
42. *Carley A.F., Jackson S.D., O'Shea J.N., Roberts M.W.* // Surf. Sci. 1999. V. 440. № 3. P. L868.
43. *Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Y., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I.* // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
44. *Lorenz P., Finster J., Wendt G., Salyn J.V., Žumadilov E.K., Nefedov V.I.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1979. V. 16. № 3. P. 267.
45. *Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Afonasenkov T.N., Tsybul'nikov P.G., Tsybulya S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V.* // Dalt. Trans. 2015. V. 44. № 35. P. 15499.
46. *Tsunekawa S., Asami K., Ito S., Yashima M., Sugimoto T.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1651.
47. *Jeon T.S., White J.M., Kwong D.L.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 3. P. 368.
48. *Borchert H., Frolova Y.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 12. P. 5728.
49. *Christou S.Y., Álvarez-Galván M.C., Fierro J.L.G., Efsthathiou A.M.* // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 106. № 1–2. P. 103.

## Nickel Based Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Pechini Method for CO<sub>2</sub> Methanation

V. P. Pakharukova<sup>1, 2, \*</sup>, O. A. Stonkus<sup>1</sup>, N. A. Kharchenko<sup>1, 2</sup>, V. N. Rogozhnikov<sup>1</sup>, Yu. A. Chesalov<sup>1</sup>, A. M. Gorlova<sup>1, 2</sup>, A. A. Saraev<sup>1</sup>, and D. I. Potemkin<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova Street 2, Novosibirsk, 630090 Russia*

*\*e-mail: verapakh@catalysis.ru*

Nickel-based Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts were prepared by Pechini method and their catalytic performance towards CO<sub>2</sub> methanation reaction was studied. It was shown that the catalysts exhibit high catalytic activity comparable to the activity of industrial methanation catalyst NIAP-07-05. The catalysts were characterized using a complex of X-ray diffraction methods with experiments on synchrotron radiation, high-resolution electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the preparation method makes it possible to achieve a high dispersion of nickel-containing particles formed during the decomposition of the Ni–Ce–Zr–O substitutional solid solution obtained during the synthesis. However, due to the decorating effect, the surface of nickel-containing particles is poorly accessible to reagents. For this reason, the Ni–Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts obtained by the Pechini method are less active than the supported Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> methanation, nickel-based catalyst, cerium-zirconium oxide, atomic pair distribution analysis, electron microscopy, synchrotron radiation