



Исследования  
и разработки  
Москва 2016

Приоритетное направление:  
**Индустрия наносистем**

Программное мероприятие:  
**III Ежегодная Всероссийская научно-практическая конференция  
«Исследования и разработки - 2016»**

Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы»

Соглашение № 14.616.21.0036 от 24.08.2015 на период 2015 - 2017 гг.

Тема: *Дизайн наноматериалов на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония путём непрерывного синтеза в сверхкритической среде: управление каталитическими свойствами*

Руководитель проекта: д.х.н., профессор В.А. Садыков

### Получатель субсидии

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

### Зарубежные партнеры

В рамках международного сотрудничества по проекту NiCe программы ERA Net Rus Plus партнеры - команды из университета Страсбурга (координатор проекта проф. А.-С. Рожер), университета Бордо (Франция) (руководитель др. С. Аймоньер) и Ягеллонского университета Кракова (Польша), (руководитель проф. А. Адамски).

### Ожидаемые результаты проекта

1. Будут разработаны подходы к синтезу нанокатализаторов Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с однородным распределением катионов Ce и Zr по доменам смешанного оксида с высокой подвижностью кислорода, высокой дисперсностью никеля, его сильным взаимодействием с носителем.
2. Будут изучены их атомная/дефектная структура, поверхностные свойства, прочность связи кислорода, его подвижность и реакционная способность
3. Будут изучены каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии (УК) метана, определены кинетические параметры и механизм реакции
4. Будут оценены устойчивость катализаторов к зауглероживанию и спеканию в реальных смесях

### Цели и задачи проекта

Целью проекта является разработка научных основ технологии непрерывного многостадийного синтеза в сверхкритических спиртах наноматериалов на основе смешанных оксидов церия-циркония с нанесенным металлическим никелем Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с контролируемыми параметрами, такими как размер частиц смешанного оксида, его структура, кислородная подвижность, высокая дисперсность никеля и его сильное взаимодействие с носителем. Это позволит создать высокоэффективные и стабильные к зауглероживанию катализаторы реакции углекислотной конверсии метана (УКМ), являющейся одной из самых перспективных реакций зеленой химии, позволяющей превратить парниковые газы в ценное химическое сырье.

### Перспективы практического использования

Конечным продуктом будет высокопроизводительная технология синтеза нанокompозитных материалов на основе смешанных оксидов Ce и Zr, промотированных Ni, а также структурированные катализаторы на теплопроводных носителях с данными активными компонентами. Эти катализаторы будут использованы при дизайне компактных генераторов синтез-газа из биогаза или природного газа, обогащенного CO<sub>2</sub> для последующего получения синтетических топлив или использования в генераторах энергии на основе твердооксидных топливных элементов. Это позволит решить проблему утилизации парниковых газов и водородной энергетики, в том числе для автономного энергоснабжения фермерских хозяйств. Внедрение результатов данной исследовательской работы позволит создать производство катализаторов и генераторов синтез-газа, что обеспечит развитие новых отраслей промышленности с высоким уровнем конкуренции на мировом рынке.

### Текущие результаты проекта

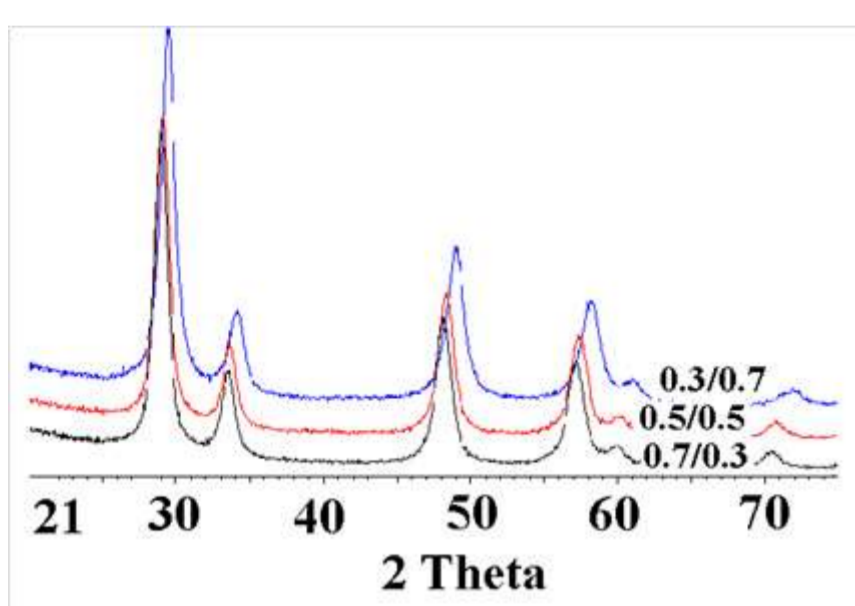


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (Ce/Zr=0.3/0.7-0.7/0.3), полученных в сверхкритическом бутаноле при 400 °C (AA/Ce+Zr=1) и прокаленных при 600 °C на воздухе

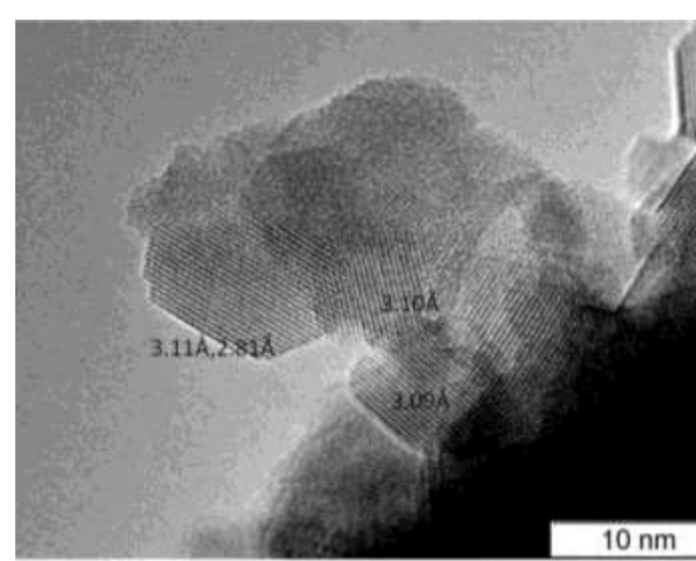


Рис. 2. Нанодоменная структура оксида Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, приготовленного в сверхкритическом бутаноле при 400 °C и и прокаленного при 600 °C на воздухе

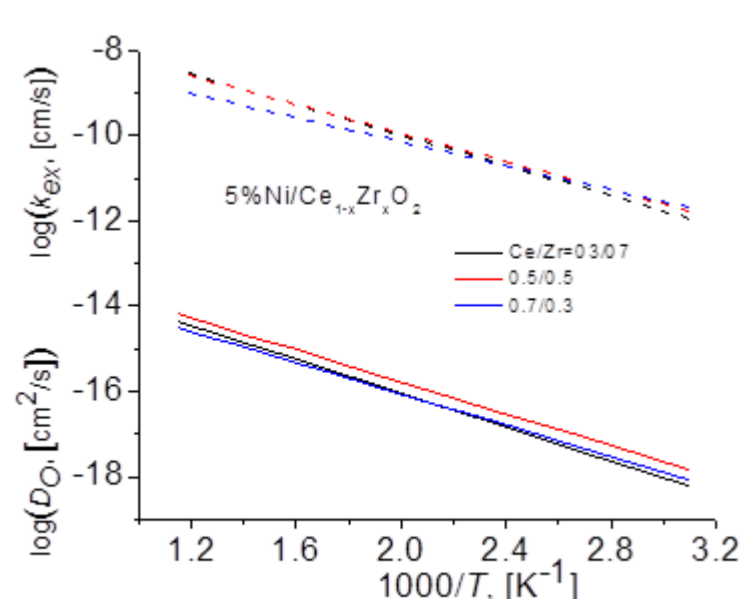


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода и константы обмена для оксидов Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> кубической структуры с нанесенным Ni

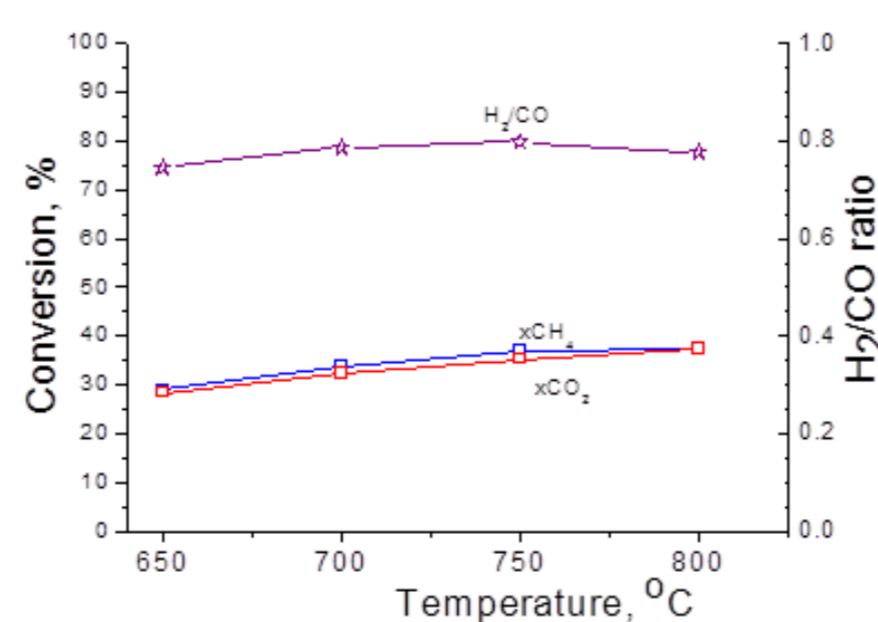


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии и отношения H<sub>2</sub>/CO в реакции УК метана на катализаторе 5%Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, приготовленном в сверхкритическом бутаноле с AA. Смесь 5%CH<sub>4</sub> +5%CO<sub>2</sub> +He, время контакта 8 мс.

1. Разработаны и оптимизированы подходы к синтезу катализаторов на основе наноструктурированных смешанных оксидов церия-циркония с наночастицами никеля Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с однородным пространственным распределением элементов в доменах оксидных фаз. Только добавление комплексона -ацетилацетона (AA) в спирты позволяет получить в сверхкритических условиях однофазные оксиды разупорядоченной кубической структуры (рис. 1), состоящие из нанодоменов (рис. 2).
2. Изучен генезис локальной структуры наноструктурированных систем Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и их поверхностных свойств в зависимости от их состава, параметров синтеза и термической обработки в различных средах (в том числе в реакционной среде).
3. С помощью изотопного гетерообмена кислорода с C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> изучена диффузия кислорода в Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Показано, что максимальной подвижностью кислорода обладают смешанные оксиды церия-циркония кубической структуры с гомогенным пространственным распределением катионов, характеризующиеся высокой дефектностью. Нанесение никеля не приводит к изменению подвижности кислорода (рис. 3).
4. Показано, что оксиды Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, приготовленные в сверхкритических спиртах с AA и промотированные Ni, стабильны к зауглероживанию в УК метана и существенно превосходят по активности катализаторы Ni/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, приготовленные стандартным методом Пекини (при 800 °C константы k<sub>уд.</sub> равны 2 и 0.2 с<sup>-1</sup>м<sup>-2</sup>, соответственно) (рис. 4). Образцы, приготовленные без AA, представляют собой смесь фаз, обогащенных Ce и Zr, соответственно, и полностью дезактивируются из-за зауглероживания