

**Ni- И Ni–Co-КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ  
МЕТАНА НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ Ce–Zr-ОКСИДОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ ИЗОПРОПАНОЛА  
ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ**

**Ю.Н. Беспалко** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0003-0995-1526. Эл. почта: [bespalko@catalysis.ru](mailto:bespalko@catalysis.ru) (*для переписки*)

**В.Е. Федорова** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Эл. почта: [valeria@catalysis.ru](mailto:valeria@catalysis.ru)

**Е.А. Смаль** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0001-5068-8964. Эл. почта: [smal@catalysis.ru](mailto:smal@catalysis.ru)

**М.В. Арапова** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН ORCID: 0000-0003-3103-904X. Эл. почта: [arapova@catalysis.ru](mailto:arapova@catalysis.ru)

**К.Р. Валеев** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0001-5981-5018. Эл. почта: [valeev@catalysis.ru](mailto:valeev@catalysis.ru)

**Т.А. Кригер** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0003-1464-2429. Эл. почта: [krieger@catalysis.ru](mailto:krieger@catalysis.ru)

**А.В. Ищенко** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0001-7183-3905. Эл. почта: [arcady.ishchenko@gmail.com](mailto:arcady.ishchenko@gmail.com)

**В.А. Садьков** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0003-2404-0325. Эл. почта: [sadykov@catalysis.ru](mailto:sadykov@catalysis.ru)

**М.Н. Симонов** — ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ORCID: 0000-0002-5161-5684. Эл. почта: [smike@catalysis.ru](mailto:smike@catalysis.ru)

©2022 г. Поступила в редакцию 05.05.2022 г. Прошла рецензирование 20.05.2022 г.  
Принята к публикации 20.05.2022 г.

Сольвотермальным методом в среде изопропанола синтезированы однофазные оксиды Ce–Zr со структурой флюорита. Синтез проводили при параметрах, превышающих критические для изопропанола. Установлено влияние параметров синтеза на характеристики полученных материалов (удельная поверхность, морфология, размер частиц, фазовый состав). 5 мас. % Ni или 5 мас. % Ni + Co (в отношении 1 : 1) были нанесены пропиткой по влагоемкости. Структура и свойства образцов охарактеризованы с использованием физико-химических методов: рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, температурно-программированного восстановления водородом. Исследованы зависимости конверсии реагентов (CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>), выхода водорода и соотношения H<sub>2</sub>/CO в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) от состава катализаторов. Показано влияние состава нанесенного металлического компонента и соотношения Ce/Zr в носителе на каталитические свойства и их стабильность в ходе процесса УКМ.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** оксиды церия—циркония, сольвотермальное синтез, изопропанол, углекислотная конверсия метана.

## ВВЕДЕНИЕ

Рост антропогенного производства парниковых газов и их выбросов приводит к удержанию тепла в атмосфере Земли и, как следствие, к глобальному

потеплению. Углекислотная конверсия метана (УКМ) является привлекательным способом утилизации двух парниковых газов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ ) и преобразования их в синтез-газ с последующим его использованием в качестве сырья для химической промышленности, либо топлива [1–3]:



Известно, что катализаторы УКМ представляют собой металл-оксидные системы, где в качестве активного металла может быть использован широкий ряд переходных элементов: от представителей платиновой группы (Pt, Pd, Rh и Ru [4, 5]) до более экономически привлекательных Ni, Co, Fe [6, 7]. В настоящее время наиболее перспективными и рентабельными считаются катализаторы на основе никеля, и исследования по поиску эффективного катализатора УКМ сосредоточены на решении проблемы дезактивации этих катализаторов за счет спекания активного металла и образования углерода. На основании анализа многочисленных исследований можно выделить два наиболее эффективных подхода к повышению стабильности никельсодержащих катализаторов:

- 1) создание катализаторов с сильным взаимодействием металла с носителем — оксидом, способствующим газификации кокса и стабилизации частиц нанесенного металла в высокодисперсном состоянии;
- 2) модификация строения и свойств самой металлической частицы, например введением в состав катализатора второго металла [8, 9].

В первом случае в качестве носителя выбирают оксиды, содержащие активный реакционноспособный кислород. Для катализаторов на их основе реализуется бифункциональный механизм, в котором активация молекулы метана происходит на частице металла, а активация молекулы  $\text{CO}_2$  — на центрах носителя с быстрым переносом поверхностных форм кислорода к границе раздела фаз металл-носитель и газификации предшественников кокса [9, 10]. В качестве таких носителей широко изучают оксиды со структурой флюорита на основе церий-циркониевых оксидных твердых растворов [3, 6, 11, 12]. Детальные исследования влияния текстурных и транспортных свойств данных носителей на каталитическое действие катализаторов на их основе в реакции УКМ показали, что их использование позволяет обеспечить стабильную работу катализатора за счет уменьшения количества образующегося углерода [13, 14]. Кроме того, сильное взаимодействие металл — носитель, характерное для сложных оксидов описанного выше типа, способствует стабилизации активного металла в дисперсном состоянии, что помогает предотвратить спекание и тем самым повысить активность катализатора и уменьшить коксообразование [15, 16]. Высокая дисперсность никелевых частиц должна способствовать уменьшению количества углеродистых отложений, поскольку образование углерода по реакции разложения метана является структурно-чувствительной реакцией и происходит на ансамблях атомов никеля большего размера, чем конверсия метана [17].

Во втором случае говорят о создании биметаллических катализаторов, повышение стабильности которых происходит за счет изменения размера и морфологии металлических частиц, их склонности к сегрегации, электронного состояния (степени окисления) активных металлов и их способности к восстановлению [5, 18, 19]. В качестве второго металла также используют переходные элементы, перспективным среди которых представляется кобальт [20].

Из-за схожей электронной конфигурации Co и Ni могут легко образовывать наночастицы биметаллического сплава, которые обладают лучшими характеристиками в реакции УКМ по сравнению с монометаллическими катализаторами, в частности, при низких и средних температурах [21]. Образование сплава Ni—Co приводит к разбавлению ансамблей никеля, от размера которых зависит интенсивность роста углеродных частиц [17], за счет чего возможно существенно снизить количество углеродистых отложений. Также в ряде работ [22, 23] показано, что за счет несколько более высокого сродства кобальта к кислороду он легче переходит в условиях реакции в частично окисленное состояние при взаимодействии с окислителем —  $\text{CO}_2$  — с образованием центров  $\text{Co}^{2+}$  в непосредственной близости к частицам  $\text{CH}_x$ , адсорбированным на частицах  $\text{Ni}^0$ ; это также приводит к подавлению маршрута их превращения в углеродистые отложения за счет газификации. Сочетание экспериментальных исследований реакции УКМ с расчетами в рамках теории функционала плотности (DFT) [24] также показали преимущество биметаллических Ni—Co-катализаторов над монометаллическими на основании различия путей активации связи C—H на кластерах Ni, Co и Ni—Co, что также связано с оптимальными параметрами прочности связи с кислородом и эффективности отщепления водорода для Ni—Co-кластеров.

Хорошо известно, что метод получения сложных оксидов существенно влияет на свойства полученных материалов (фазовый состав, размер частиц и текстурные характеристики). Но, несмотря на многочисленные исследования, вопрос об особенностях формирования структуры смешанных оксидов церия и циркония в ходе приготовления и ее влияние на свойства катализаторов УКМ при использовании их в качестве носителей все еще остается актуальным. Наиболее распространенными при получении сложных Ce—Zr-оксидов являются: твердофазный синтез [25], цитратный метод (метод Пекини) [11, 26, 27], соосаждение [6, 28], механоактивация [29], золь-гель технология [12, 30—32] и гидротермальный синтез [33]. В отличие от перечисленных методов, синтез с использованием сверхкритических (СК) флюидов в реакторе проточного типа характеризуется меньшими энергетическими затратами и простотой исполнения [34]. В последнее время интерес к данному виду синтеза существенно вырос, в частности, было показано, что помимо условий проведения синтеза, природа растворителя также оказывает существенное влияние на состав и размер получаемых частиц оксида церия [35].

Механизм образования оксидов в ходе гидротермального синтеза включает в себя две стадии — гидратацию предшественников, содержащих ионы металлов, и последующую дегидратацию при высокой температуре с осаждением оксидов [36, 37]. Спирты в СК-состоянии представляют интерес в качестве растворителей, поскольку они имеют более низкие критические значения температуры и давления, чем вода, причем условия достижения сверхкритического состояния индивидуальны для каждого спирта. Использование СК-спиртов способствует высокой скорости зародышеобразования с незначительным последующим ростом образовавшихся зародышей, что позволяет получать высокодисперсные частицы оксидов [38]. Таким образом, варьирование температуры и давления позволяет влиять на скорость зародышеобразования и проводить синтез образцов с желаемыми характеристиками.

Применение различных спиртов в качестве растворителей позволило получить высокодисперсные частицы оксидов Ce—Zr [39, 40]. Использование

СК-изопропанола, обладающего восстановительными свойствами, позволяет также получать системы, содержащие высокодисперсные металлические компоненты [41].

В предыдущих наших работах [42—46] в проточном реакторе были синтезированы носители на основе смешанных оксидов церия и циркония с различным отношением Ce : Zr и варьированием допирующих катионов (Ti, Nb). В отличие от метода Пекини, при использовании которого в образцах наблюдались примесные фазы  $ZrO_2$ , при синтезе в СК-изопропаноле удалось получить однофазные смешанные Ce—Zr—(Ti/Nb)-оксиды. Было показано, что при введении хелатирующего агента — ацетилацетона — происходит стабилизация коллоидных частиц в растворах, в результате чего формируются однофазные сложные оксиды Ce—Zr с однородным распределением компонентов. Ni-Содержащие катализаторы на основе полученных носителей показали достаточно высокую активность в УКМ.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию биметаллических никель-кобальтовых катализаторов на активном носителе на основе смешанных оксидов Ce и Zr с различным атомным соотношением Ce : Zr (3 : 1 и 1 : 1). Исследование сосредоточено на установлении влияния условий синтеза, текстурных и структурных характеристик сложных оксидов, полученных в среде изопропанола при параметрах, превышающих критические для данного растворителя, а также кобальта в качестве второго металла, на активность и стабильность катализаторов в реакции УКМ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез носителей и катализаторов

Сложные оксиды Ce—Zr были синтезированы сольвотермальным методом; в качестве основного компонента среды в процессе синтеза использовался изопропанол. Синтез проводили при 285—400 °С, давлении в реакционной системе 12,0 МПа, что превышает критические параметры изопропанола.

Процесс вели в проточном реакторе из нержавеющей стали, который представлял собой стальной капилляр с внутренним диаметром 4 мм. Время контакта варьировалось от 1 до 1,5 с. В процессе синтеза скорость потока реакционной смеси оставалась постоянной. В комментарии к рис. 1 указана скорость потока растворителя, в который вводился раствор реагентов. Объемное соотношение потоков было постоянным во всех экспериментах. Например, при скорости потока растворителя ( $v_{p-ль}$ ) 9 мл/мин скорость подачи раствора солей ( $v_{соль}$ ) составляла 5 мл/мин, а при  $v_{p-ль} = 5,4$  мл/мин —  $v_{соль}$  составляла 3 мл/мин.

После проведения синтеза полученная суспензия поступала и концентрировалась в расположенном после реактора охлаждаемом сепараторе. Продолжительность синтеза определяли на основании доступного объема сепаратора и она составляла 50 мин (85 мин при большем времени контакта). После завершения синтеза давление снижали до комнатного, используя запорные краны, расположенные после сепаратора. Полученный осадок, представляющий собой смесь оксидов металлов, извлекали из сепаратора, отделяли от маточного раствора методом декантации и сушили при 200 °С с последующим прокаливанием при 700 °С в течение 2 ч на воздухе.

В качестве предшественников носителей использовали нитрат церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (производство фирмы «Реахим», марки «ч.») и раствор изобутоксид циркония

Zr(OBu)<sub>4</sub> в *n*-бутаноле (80 мас. %, производство фирмы «Sigma-Aldrich»). Нитрат церия растворяли в изопропаноле (производство фирмы «Вектон», марки «ч.»), а изобутоксид циркония — в *n*-бутаноле совместно с ацетилацетонатом в качестве комплексона; молярные концентрации соединений Ce и Zr составляли 0,25 моль/л и 0,8—1 моль/л, соответственно.

Катализаторы были получены методом пропитки носителей по влагоемкости нитратами никеля (производство фирмы «Вектон», марки «ч.д.а.») и кобальта (производство фирмы «Реахим», марки «ч.д.а.»). После пропитки образцы сушили и прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 2 ч. Содержание металлического компонента (Ni или Ni—Co в соотношении 1:1 по массе) в катализаторе составляло 5 мас. %.

### **Физико-химические исследования**

Исследования полученных носителей и катализаторов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK<sub>α</sub>-излучением и позиционно-чувствительным детектором LynxEye в диапазоне сканирования 2θ = 10°—85° с шагом 0,05°. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов получали при помощи КР Фурье-спектрометра RFS 100/S (Bruker, Германия) с мощностью излучения 100 мВт, с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и накоплением 300 сканов.

Удельную поверхность определяли методом Брунауэра—Эметта—Теллера (БЭТ) из экспериментов по низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, проведенных на установке Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, США).

Способность носителей и катализаторов к восстановлению изучали методом температурно-программированного восстановления водородом (H<sub>2</sub>-ТПВ) с линейным изменением температуры (10 К/мин) в интервале 60—900 °С в смеси аргона с 10 %-тами водорода; поглощение водорода фиксировали детектором по теплопроводности хроматографа Цвет 500 (Россия). Воду в продукте отделяли замораживанием при -80 °С.

Изображения методами высокоугловой кольцевой сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в темном поле (HAADF-STEM) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM, или ПЭМ) были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение решетки — 1 Å), снабженный Cs-корректором и энергодисперсионным (EDX) спектрометром (JEOL Ltd., Япония), оснащенный Si- (Li-)-детектором для анализа локального элементного состава (разрешение по энергии 130 эВ). Минимальный диаметр пятна для пошагового анализа линии или картирования элементарного EDX-анализа составлял ~1 нм с шагом около 1,5 нм.

Структуру Ni—Co-катализаторов до и после проведения реакции УКМ изучали методом ПЭМ с использованием электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Микроскоп был оснащен пробкорректором для коррекции сферических aberrаций, который обеспечивал максимальное разрешение решетки 0,06 нм. Изображения записывались с помощью ПЗС-датчика Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США).

### **Каталитические испытания**

Каталитические испытания проводили в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 4 мм, установленном внутри печи, где в кольцевое

пространство между реактором и печью помещали термопару. Для улучшения изотермичности слоя катализатора его разбавляли кварцем в соотношении 1 : 1 по массе (фракция катализатора и кварцевого песка 0,5–0,25 мм). Перед реакцией проводили предобработку катализаторов в среде 10 об. %  $O_2$  в  $N_2$  при 520 °С в течение 30 мин, с последующим восстановлением при 520 °С в течение 1 ч в среде 5 об. %  $H_2$  в  $He$ . Во всех случаях реакцию УКМ проводили при составе реакционной смеси 15 об. %  $CH_4$  + 15 об. %  $CO_2$  в  $N_2$ , времени контакта 10 мс и температурах 520, 575, 625 и 680 °С с выдержкой катализатора при каждой температуре в течение 30 мин. Длительные испытания проводили при времени контакта 7,5 мс и выдержке при 630 °С в течение 3 ч. Концентрации реагентов и продуктов измеряли в режиме реального времени на газоанализаторе Тест-201 (производства фирмы «Бонер», Россия), оборудованном ИК-оптическими, электрохимическими и полярографическими сенсорами.

Конверсии реагентов ( $X_i$ ) рассчитывали по формуле:

$$X_i (\%) = (C_i^0 - C_i) \cdot 100 \%,$$

где  $C_i^0$ ,  $C_i$  — начальная и конечная концентрации реагента, соответственно (об. %). При этом изменением объема в ходе реакции пренебрегали.

Выход водорода рассчитывали по формуле

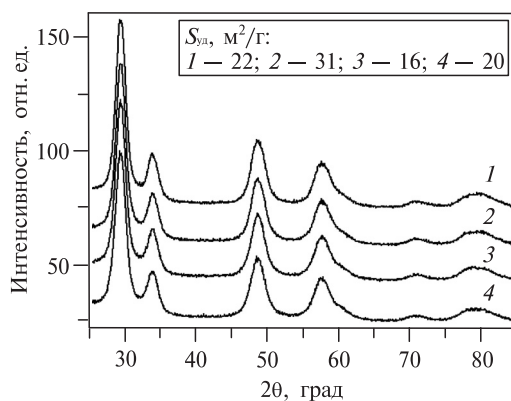
$$Y(H_2) (\%) = 100 \cdot C_{H_2} / 2C_{CH_4}^0,$$

где  $C_{H_2}$  — концентрация водорода в реакционной смеси,  $C_{CH_4}^0$  — начальная концентрация метана.

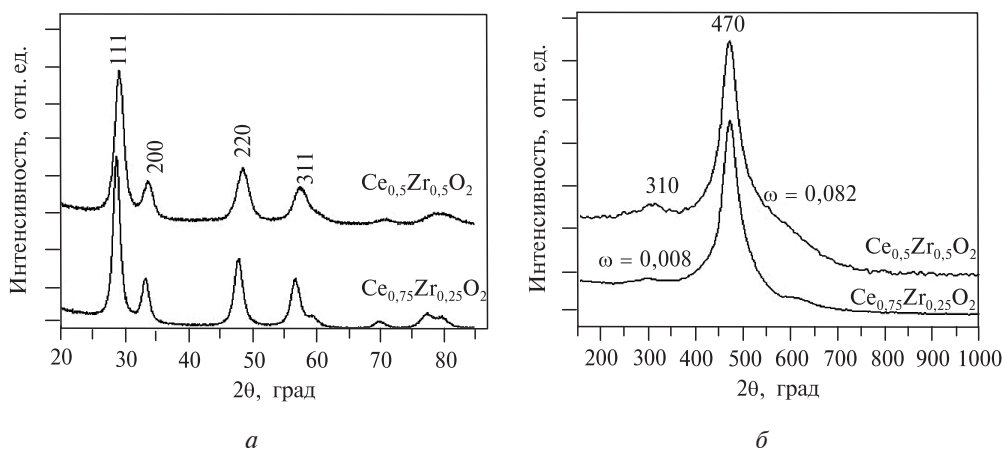
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Для оптимизации метода синтеза носителей катализаторов в среде изопропанола было получено четыре образца состава  $Se_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  с варьированием таких параметров синтеза, как давление в реакторе, температура, скорость подачи растворителя. По данным РФА (рис. 1) после прокаливания при 700 °С,



**Рис. 1.** Дифрактограммы оксида  $Se_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ , приготовленного при разных условиях, и соответствующие им величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) после прокаливания при 700 °С: 1 — 12,0 МПа, 285 °С,  $v_{p-ль} = 9$  мл/мин и  $v_{соль} = 5$  мл/мин; 2 — 12,0 МПа, 400 °С,  $v_{p-ль} = 9$  мл/мин и  $v_{соль} = 5$  мл/мин; 3 — 7,0 МПа, 285 °С,  $v_{p-ль} = 9$  мл/мин и  $v_{соль} = 5$  мл/мин; 4 — 12,0 МПа, 285 °С,  $v_{p-ль} = 5,4$  мл/мин и  $v_{соль} = 3$  мл/мин



**Рис. 2.** Дифрактограммы (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) оксидов  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  после прокаливания при  $700^\circ\text{C}$

независимо от варьирования параметров синтеза, для всех образцов формируется кубическая фаза твердого раствора  $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$  пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  с размером кристаллитов  $\sim 8\text{—}10$  нм. Увеличение температуры проведения синтеза приводит к получению образца с более высокой удельной поверхностью. Таким образом, для дальнейшего проведения синтеза катализаторов были выбраны оптимальные условия обработки в изопропаноле —  $12,0$  МПа,  $400^\circ\text{C}$  и скорости подачи  $v_{\text{р-ль}} = 9$  мл/мин,  $v_{\text{соль}} = 5$  мл/мин.

По данным РФА, для образцов носителей  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  формируется флюоритоподобная кубическая фаза (PDF [81-0792]) (рис. 2а). Также структура сложных оксидов была дополнительно исследована методом КР-спектроскопии. Как видно из рис. 2б, в спектрах обоих носителей присутствует высокоинтенсивная линия при  $470\text{ см}^{-1}$ . Она соответствует симметричному колебанию  $\text{O—Ce—O}$  — основной моде симметрии  $F2g$ , что также подтверждает наличие фазы с кубической структурой [47]. Дополнительная полоса при  $600\text{ см}^{-1}$  связана с образованием дефектов решетки, в основном кислородных вакансий [32, 48]. Интенсивность полос  $I(D1 + D2)$  в диапазоне  $500\text{—}700\text{ см}^{-1}$ , индуцированных дефектами, выше для образцов с большей концентрацией дефектов, поэтому отношение  $\omega = I(D1 + D2)/IF2g$  можно использовать в качестве параметра, чувствительного к дефектам. Для образца  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  данное отношение  $\omega$  на порядок выше ( $0,082$ ) по сравнению с образцом  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  ( $0,008$ ), что указывает на более высокую дефектность структуры. КР-спектр образца  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  также содержит дополнительную полосу малой интенсивности при  $310\text{ см}^{-1}$ , характерную для тетрагональной фазы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  [49].

Оба исследованных порошка твердого раствора  $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$  имеют близкую морфологию — сферические агломераты, собранные из более мелких разнообразно ориентированных частиц. Согласно данным ПЭМ, частицы флюорита для обоих носителей имеют размеры от  $10$  до  $20$  нм (рис. 3).

Исследование фазового состава нанесенных никелевых катализаторов, полученных пропиткой порошков сложных Ce–Zr-оксидов раствором нитрата никеля, показало, что все образцы представляют собой хорошо окристаллизованные частицы NiO на флюоритоподобном носителе. Нанесение активного

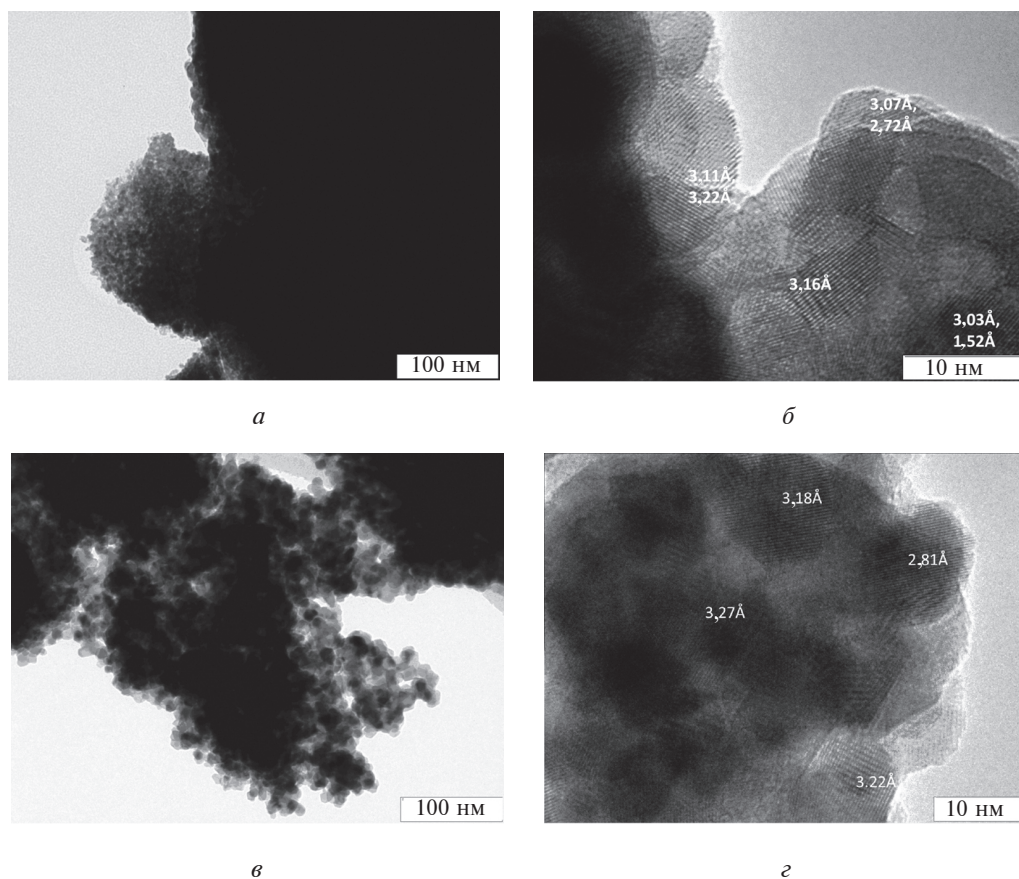


Рис. 3. ПЭМ-снимки образцов сложных оксидов  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (а, б) и  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (в, г)

компонента не влияет на параметр решетки носителя (табл. 1), что свидетельствует о том, что ионы нанесенных металлов не встраиваются в кристаллическую решетку флюорита. На приведенных дифрактограммах (рис. 4) отчетливо видны рефлексы (111) и (200), соответствующие фазе NiO (PDF [65-2901]). Средний размер кристаллитов NiO для всех катализаторов, оцененный из интегрального уширения рефлекса (200) по уравнению Селякова—Шеррера, составил  $\sim 20$  нм. В биметаллических Ni—Co-катализаторах дополнительно обнаружена фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF [043-1003]); размер кристаллических доменов (размер областей когерентного рассеяния, ОКР) оксида кобальта в образцах Ni—Co/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и Ni—Co/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  составил 55 и 50 нм, соответственно.

Методом РФА были также исследованы биметаллические катализаторы, восстановленные в водороде по методике, аналогичной предобработке катализаторов перед проведением реакции (рис. 4). В восстановленных катализаторах наблюдается образование никель—кобальтового сплава (PDF [004-8490]), на что указывают рефлексы при  $44^\circ$  и  $51,7^\circ$ . Размер ОКР никель—кобальтового сплава, по данным РФА, составляет 20 и 65 нм для составов Ni—Co/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и Ni—Co/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , соответственно. Параметр решетки флюоритоподобной фазы возрастает при восстановлении обоих катализаторов (табл. 1), что может быть связано с изменением соотношения катионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . Увеличение

Таблица 1

**Фазовый состав и текстурные характеристики образцов**

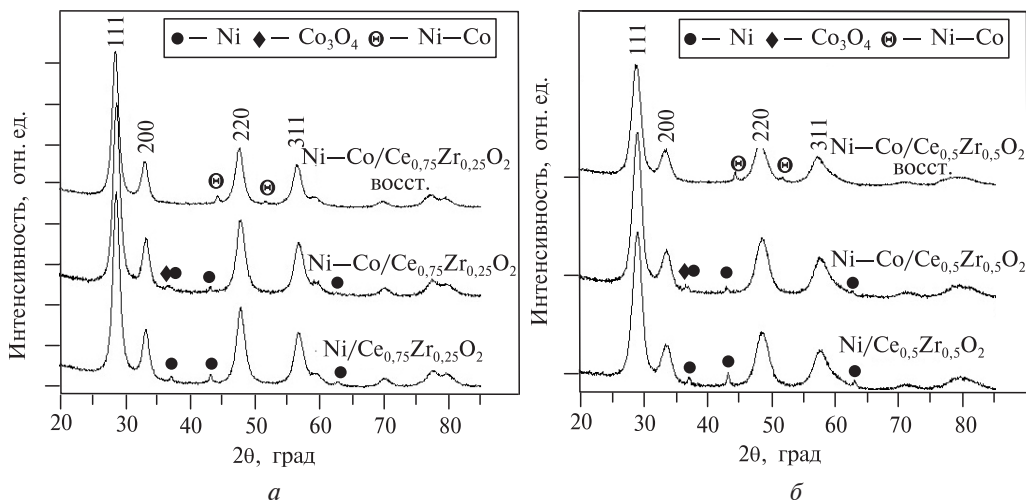
Состав	Параметр решетки, Å	Размер областей когерентного рассеяния, нм				$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г
		флюорит	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni-Co	
Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	5,316	8,6	—	—	—	31
Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	5,316(9)	8,6	19	—	—	14
Ni-Co/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	5,316(9)	8,7	22	50	—	12
	5,343(8)*	8,6	—	—	65	
Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	5,368(1)	8,8	—	—	—	29
Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	5,368(1)	9,4	20	—	—	21
Ni-Co/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	5,372(2)	9,3	23	55	—	20
	5,387(1)*	9,9	—	—	20	

\* Образцы, восстановленные в H<sub>2</sub> при 600 °С.

параметра можно объяснить ростом количества ионов Ce<sup>3+</sup>, поскольку его радиус (1,14 Å) больше, чем у Ce<sup>4+</sup> (0,97 Å) [50]. Размер ОКР для обоих составов практически не изменяется, что говорит о стабильности образцов к спеканию в ходе восстановительной обработки.

После нанесения металлов измеряемая удельная поверхность всех катализаторов снижается практически в 1,5–2 раза, по-видимому, за счет частичной блокировки пор [44]. Удельная поверхность Ni- и Ni-Co/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>-катализаторов после прокаливания при 700 °С составила ~20 м<sup>2</sup>/г, а для Ni- и Ni-Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> — всего 12–14 м<sup>2</sup>/г (табл. 1).

Согласно данным HAADF-STEM (темнопольное изображение в высокоугловых рассеянных электронах) (см. рис. 5 на цв. вкладке), в образце Ni/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> наблюдаются агломераты частиц смешанного оксида церия—циркония размером



**Рис. 4.** Дифрактограммы нанесенных катализаторов на основе: *a* — Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>; *б* — Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> после прокаливания при 700 °С и восстановления в водороде при 600 °С

Вкладка к статье Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федоровой, Е.А. Смаль,  
 М.В. Араповой, К.Р. Валеева, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Садыкова,  
 М.Н. Симонова «Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии  
 метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде  
 изопропанола при сверхкритических параметрах»

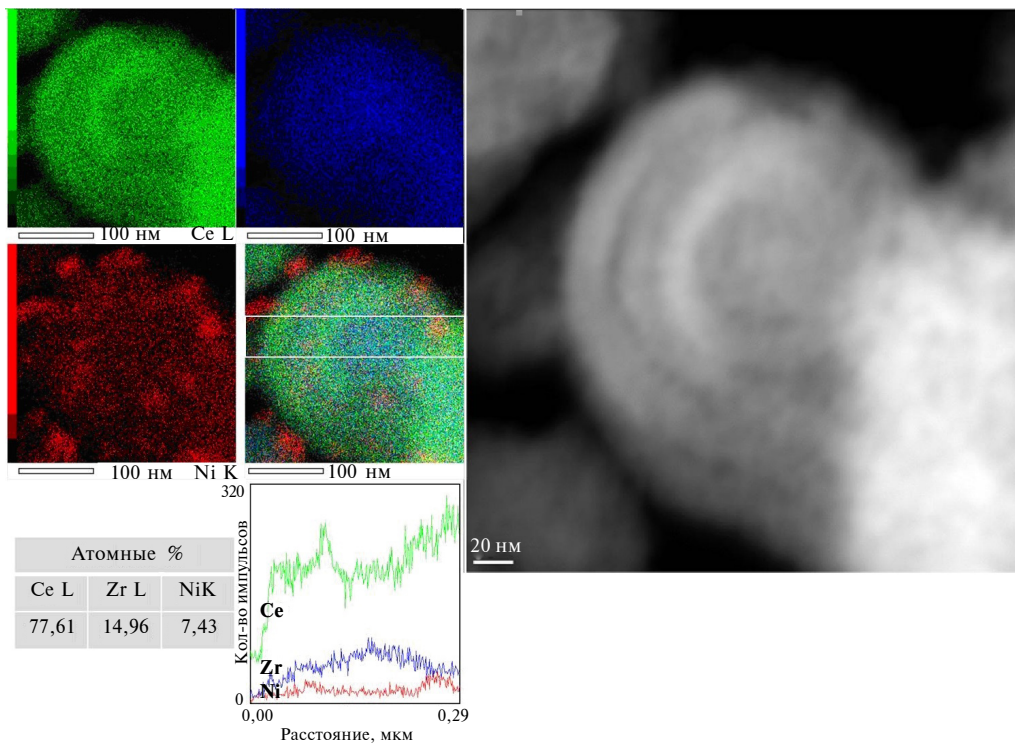
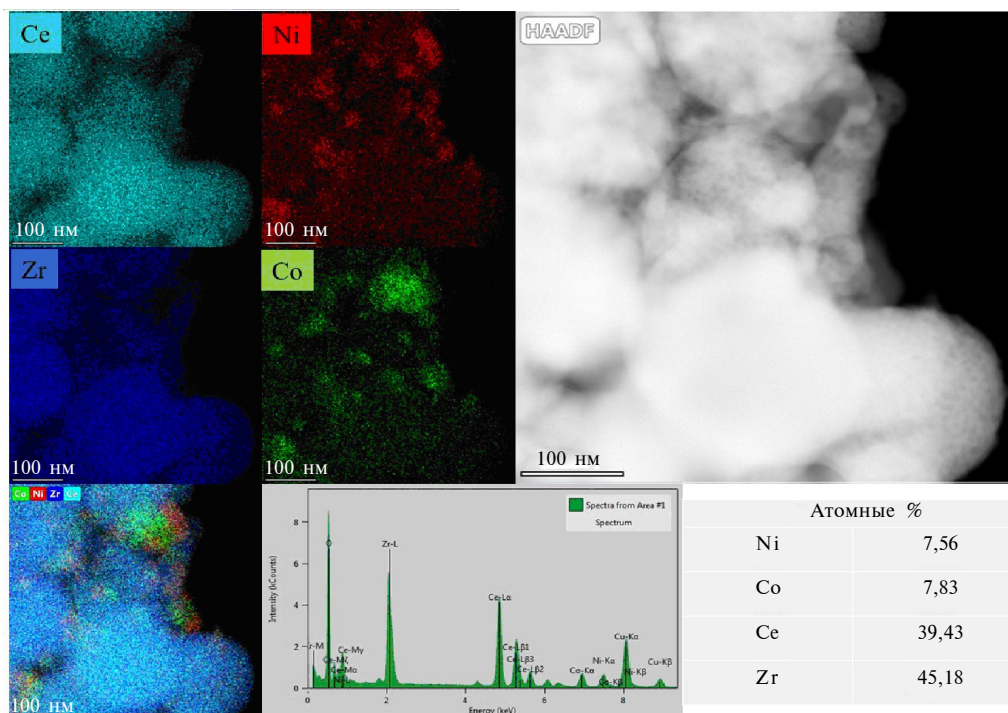


Рис. 5. HAADF-STEM-изображения катализатора Ni/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>

**Вкладка к статье Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федоровой, Е.А. Смаль, М.В. Араповой, К.Р. Валеева, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Садыкова, М.Н. Симонова «Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде изопропанола при сверхкритических параметрах»**



**Рис. 6.** HAADF-STEM изображения катализатора Ni—Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>

Вкладка к статье Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федоровой, Е.А. Смаль, М.В. Араповой, К.Р. Валеева, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Садыкова, М.Н. Симонова «Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде изопропанола при сверхкритических параметрах»

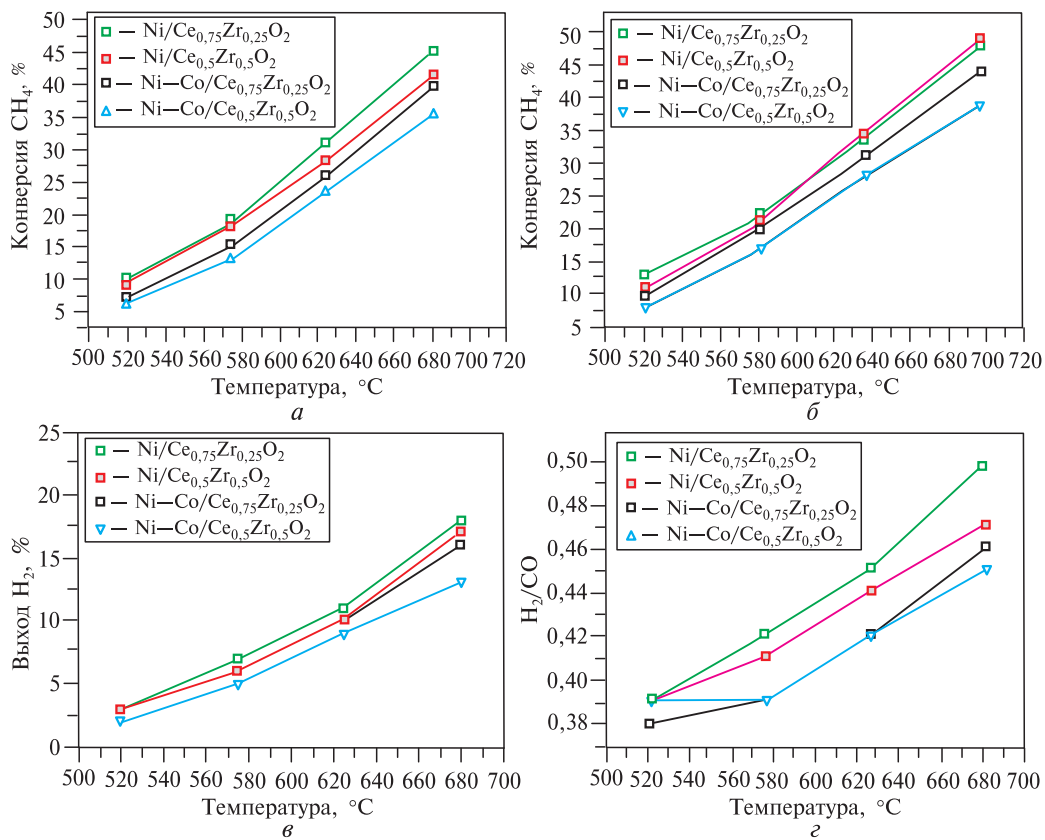
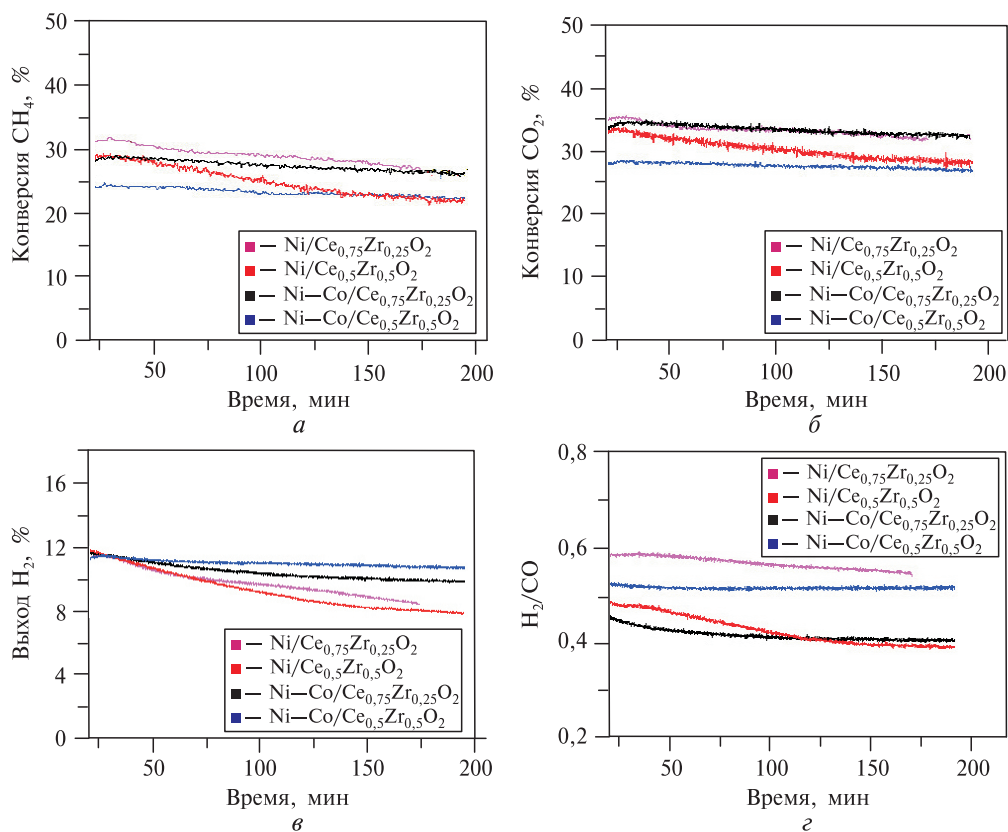


Рис. 8. Зависимости конверсии метана (а) и  $\text{CO}_2$  (б), выхода водорода (в) и соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  (г) от температуры

Вкладка к статье Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федоровой, Е.А. Смаль,  
 М.В. Араповой, К.Р. Валеева, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Садыкова,  
 М.Н. Симонова «Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии  
 метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде  
 изопропанола при сверхкритических параметрах»



**Рис. 9.** Зависимость конверсии метана (а) и CO<sub>2</sub> (б), выхода водорода (в) и соотношения H<sub>2</sub>/CO (г) от времени проведения реакции УКМ при 630 °С

Вкладка к статье Ю.Н. Беспалко, В.Е. Федоровой, Е.А. Смаль,  
М.В. Араповой, К.Р. Валеева, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Садыкова,  
М.Н. Симонова «Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии  
метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде  
изопропанола при сверхкритических параметрах»

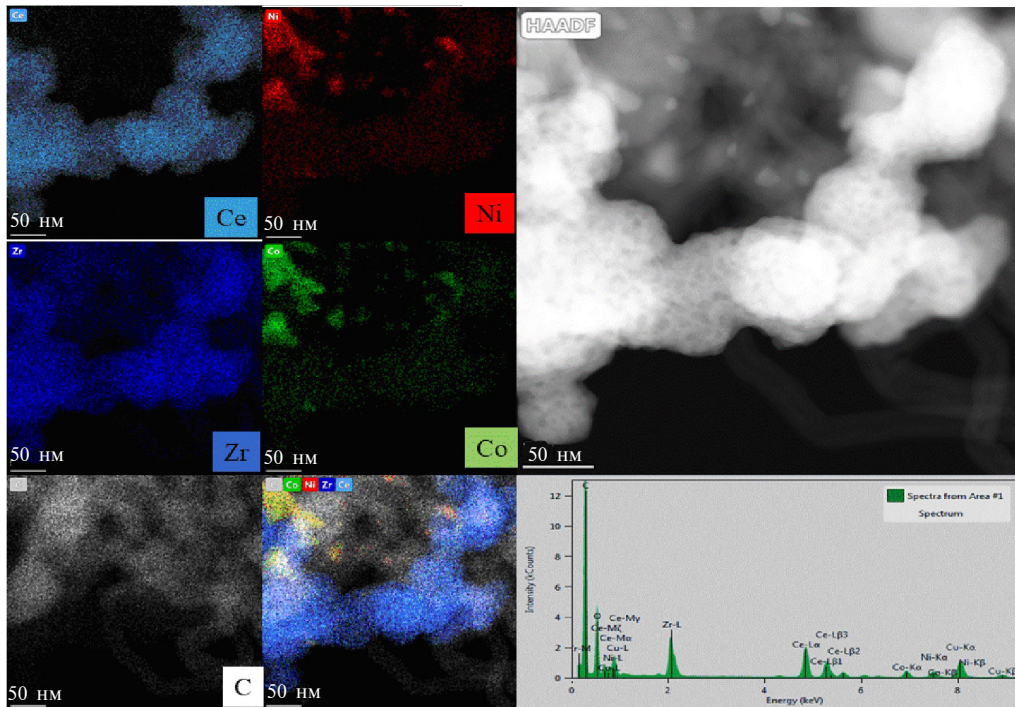


Рис. 10. HAADF-STEM-изображения катализатора Ni—Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> после реакции

50—200 нм с концентрическими неоднородностями по концентрации церия. Образование сферических частиц оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) с радиальной неоднородностью по концентрации, полученных в СК-условиях в органических растворителях, было также показано в работе Ванга с соавт. [40]. В нашем случае использование проточного реактора и смеси поликатионных предшественников затрудняет тщательное изучение кинетики зародышеобразования, но вполне можно предположить аналогичную закономерность в формировании частиц из-за практически мгновенного нагрева маточного раствора предшественников носителей, подаваемого в среду синтеза. Несмотря на присутствие неоднородностей по составу, согласно данным РФА, носитель является однофазным. Ранее в работе [51] было показано, что нанесение никеля на носители с концентрическими неоднородностями приводит к его локализации преимущественно на участках поверхности, обогащенных церием, что, в свою очередь, способствует повышению каталитической активности как видно на примере реакции углекислотной конверсии этанола.

По данным ПЭМ для частиц катализатора  $\text{Ni-Co/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (рис. 6 на цв. вкладке) концентрические неоднородности по церию не наблюдаются. Распределение катионов церия и циркония в носителе однородно, частицы оксида никеля и оксида кобальта формируют агломераты размером 20—50 нм.

### Способность к восстановлению ( $\text{H}_2$ -ТПВ)

На рис. 7 приведены кривые  $\text{H}_2$ -ТПВ как для носителей, так и для катализаторов. Высокотемпературный пик малой интенсивности при 760—770 °С соответствует частичному восстановлению  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$  с образованием кислородных вакансий [19]. На кривых восстановления обоих носителей присутствует пик в области 536—564 °С, соответствующий удалению кислорода из поверхностных слоев оксида  $\text{Ce}^{4+}$  [15, 47]. Для монометаллических катализаторов на кривых присутствуют два пика поглощения водорода. Пик с температурой максимума 320 °С ( $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ) и 390 °С ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ) связан с восстановлением массивных частиц  $\text{NiO}$  до  $\text{Ni}^0$  [12], второй пик более высокой интенсивности с температурой максимума 459 °С ( $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ) и 500 °С ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ) — с восстановлением кристаллитов  $\text{NiO}$ , сильно взаимодействующих с носителем [52].

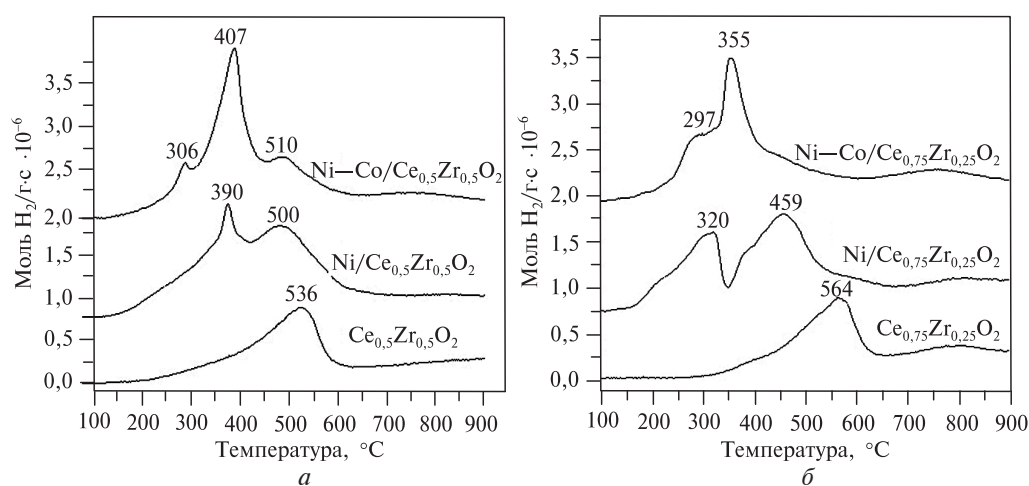


Рис. 7. Кривые  $\text{H}_2$ -ТПВ для носителей и катализаторов  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (а) и  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  (б)

Таблица 2

**Поглощение водорода при проведении температурно-программированного восстановления носителей и катализаторов**

Состав	Количество поглощенного водорода, ммоль H <sub>2</sub> /г <sub>кат</sub>	Δ*, ммоль H <sub>2</sub> /г <sub>кат</sub>	Степень восстановления активного компонента, % от теор.
Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	1,34	–	–
Ni/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	2,22	0,88	103,5
Ni–Co/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	2,28	0,94	94
Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	1,36	–	–
Ni/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	2,21	0,85	100
Ni–Co/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	2,16	0,8	80

\* Разница между количествами водорода, поглощенного катализатором и носителем.

Известно, что восстановление Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> представляет собой двухэтапный процесс Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO → Co<sup>0</sup>, и температура восстановления снижается с уменьшением размеров частиц [20, 40]. Перекрывающиеся пики в области 297–407 °С (рис. 7) указывают на восстановление Ni<sup>2+</sup> до Ni<sup>0</sup> и Co<sup>2+/3+</sup> до Co<sup>0</sup> соответственно.

Известно, что увеличение температуры восстановления оксидов нанесенных металлов связано с более сильным взаимодействием «металл–носитель», что в данном случае наблюдается для носителя состава Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> [16].

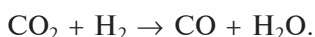
В табл. 2 показано количество водорода, поглощенного в процессе восстановления. На основании этих величин оценивали степень восстановления нанесенного металла. Для этого рассчитывали разницу между количеством поглощенного водорода для катализатора и носителя и сравнивали с количеством водорода, которое потребовалось бы для полного восстановления нанесенных металлов из оксидов NiO → Ni и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Co. Было показано, что для монометаллических катализаторов происходит полное восстановление нанесенного никеля до металла, в то время как для Ni–Co-катализаторов степень восстановления составляет 94 и 80 % для носителей Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, соответственно. Неполное восстановление металлического компонента в случае биметаллических катализаторов может быть связано с тем, что часть кобальта остается в состоянии Co<sup>2+</sup>.

Важно отметить, что нанесение активного компонента может влиять на глубину восстановления оксидного носителя, поэтому полученные значения могут быть занижены относительно реальных степеней восстановления нанесенных металлов, однако представляется возможным сравнивать эти значения между собой для получения общей закономерности.

### **Каталитические испытания**

На рис. 8 (см. цв. вкладку) представлены результаты исследования активности Ni- и Ni–Co-катализаторов на основе Ce–Zr-оксидных носителей в реакции УКМ. Из рисунка видно, что для всех образцов при повышении температуры конверсии реагентов и выходы продуктов увеличиваются. Видно также, что биметаллические катализаторы являются менее активными, чем монометаллические. Максимальная величина конверсии метана при 680 °С

составляет 45 и 41 % для  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , соответственно; при этом величина конверсии  $\text{CO}_2$  выше конверсии метана и практически одинакова для обоих катализаторов. Существенное различие конверсии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  во всем диапазоне изучаемых температур связано с влиянием побочного процесса в системе — обратной реакции водяного газа (паровой конверсии  $\text{CO}$ ) [32]:



Водород реагирует с  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{CO}$  и воды, что приводит к уменьшению соотношения  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  в продуктах реакции относительно теоретического ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ).

Кроме того, наблюдается закономерное изменение каталитических свойств в зависимости от соотношения  $\text{Ce}:\text{Zr}$  в оксиде. Конверсия и выход продуктов выше для моно- и биметаллических катализаторов на носителе  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ . При этом оба биметаллических катализатора  $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и  $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  менее активны по сравнению с монометаллическими.

Поскольку по данным ТПВ на обоих носителях наблюдается близкая глубина восстановления, разница в активностях катализаторов на основе носителей с различным соотношением  $\text{Ce}:\text{Zr}$  может быть связана с морфологией частиц нанесенного металла. Для биметаллических катализаторов ОКР частиц сплава составляет 20 нм для  $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  и 65 нм для  $\text{Ni}-\text{Co}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Таким образом, можно предположить, что более высокая активность катализаторов на основе носителя  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  связана с более высокой дисперсностью частиц нанесенного металла.

Так как каталитическая активность никеля в реакции УКМ выше, чем у кобальта [20, 23], более низкая активность катализаторов с нанесенным  $\text{Ni} + \text{Co}$ -активным компонентом в первую очередь связана с более низкой концентрацией никеля на поверхности.

Были проведены краткосрочные тесты на стабильность всех катализаторов (рис. 9, см. цв. вкладку). Соотношение активностей катализаторов не меняется в течение первых 30 мин в потоке реакционной смеси и совпадает с полученным в ходе исследования зависимости каталитических свойств от температуры (рис. 8). Однако, по мере длительного пребывания в реакционной среде, активность падает, что сопровождается снижением конверсии метана и  $\text{CO}_2$ . Важно заметить, что падение активности весьма значительно в случае обоих монометаллических катализаторов. Биметаллические катализаторы более стабильны, и, более того, величины выхода водорода остаются постоянными и значительно более высокими, чем в случае монометаллических катализаторов. Это может быть связано именно с образованием сплавов, а, следовательно, с подавлением образования углеродистых отложений из-за разбавления ансамблей никеля кобальтом. Кроме того, по данным  $\text{H}_2$ -ТПВ глубина восстановления для биметаллических составов ниже, чем для чистого никеля, что хорошо согласуется с результатами, полученными другими авторами, и свидетельствует о неполном восстановлении кобальта. По-видимому, присутствие кобальта способствует активации окислителя —  $\text{CO}_2$  — в непосредственной близости к частицам  $ch_x$  (предшественникам кокса) и их дальнейшему окислению. Имеются работы [22—24], в которых показано, что за счет несколько более высокого сродства кобальта к кислороду в условиях реакции он легче переходит в частично окисленное состояние  $\text{Co}^{2+}$  при взаимодействии с  $\text{CO}_2$ .

Среди биметаллических катализаторов более высокая стабильность также наблюдается для носителя  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , что согласуется с более сильным взаимодействием металлов с носителем, показанным сравнением профилей восстановления в опытах  $\text{H}_2$ -ТПВ. Кроме того, методом КР-спектроскопии для  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  показана высокая дефектность и наличие кислородных вакансий в структуре флюорита, что также может приводить к росту устойчивости к коксообразованию. Это было показано ранее на носителях, полученных в среде изопропанола [43, 44].

На рис. 10 (см. цв. вкладку) представлены снимки HAADF-STEM Ni—Co/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  катализатора после проведения реакции УКМ. Данные элементного анализа указывают на образование углерода. При этом на поверхности носителя наблюдается сплав Ni—Co, что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермальным методом в при температурах и давлении, превышающих критические параметры основного компонента среды — изопропанола, получены носители  $(\text{Ce—Zr})\text{O}_2$  с различным мольным соотношением Ce : Zr (3 : 1 и 1 : 1). Показано, что в процессе синтеза формируются ультрадисперсные частицы оксидов с высокой гомогенностью распределения катионов в структуре, что является преимуществом синтеза в данной среде. Методом КР была показана высокая дефектность структуры флюорита. Высокие значения поглощения водорода в процессе ТПВ как в низко-, так и в высокотемпературной областях, говорят о большом содержании реакционноспособного кислорода на поверхности и в объеме оксида.

С использованием полученных оксидов в качестве носителей синтезированы никелевые и никель-кобальтовые катализаторы с суммарным содержанием нанесенных металлов 5 мас. %. Изучение их каталитических свойств в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ) показало, что Ni-содержащие монометаллические катализаторы проявляют значительно более высокую активность и селективность вследствие высокой концентрации никеля на поверхности. Биметаллические катализаторы значительно более стабильны в сравнении с мооникелевыми, что объясняется разбавлением ансамблей атомов никеля атомами кобальта, частично сохраняющими окисленное состояние. При этом среди биметаллических катализаторов максимальная стабильность (полное отсутствие дезактивации после трех часов проведения реакции УКМ) наблюдается для катализатора на основе состава  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , для которого, по данным ТПВ водородом, наблюдалось более сильное взаимодействие металл—носитель.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №18-73-10167. Авторы благодарят ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. // Catal. Today. 2019. Vol. 324. P. 15.
2. Aresta M., Dibenedetto A. // Dalton Tran. 2007. P. 2975.

3. *Le Saché E., Reina T.R.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. Vol. 89. P. 10970.
4. *Pakhare D., Spivey J.* // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 7813.
5. *Yentekakis I.V., Panagiotopoulou G.A.* // Appl. Cat. B: Env. 2021. Vol. 296. P. 120210.
6. *Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulos Ch.* // Appl. Cat. A: Gen. 2010. Vol. 377. P. 16.
7. *Lyu Y., Jocz J., Xu R., Stavitski E., Sievers C.* // ACS Cat. 2020. Vol. 10. P. 11235.
8. *Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V.* // Int. J. Hydr. Energy. 2022. Vol. 47. P. 4489.
9. *Vasiliades M.A., Djinoivi P., Davlyatova L.F., Pintar A., Efstathiou A.M.* // Cat. Tod. 2018. Vol. 299. P. 201.
10. *Khani Y., Bahadoran F., Shariatinia Z., Varmazyari M., Safari N.* // Cer. Int. 2020. Vol. 46. P. 25122.
11. *Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di E., Kopula J., Senthil S., Selvakumar K.* // J. CO<sub>2</sub> Util. 2019. Vol. 30. P. 63.
12. *Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimón C., Del Angel P., Monzin A.* // Cat. Tod. 2000. Vol. 63. P. 71.
13. *Wu L., Xie X., Ren H., Gao X.* // Materials Today: Proc. 2021. Vol. 42. P. 153.
14. *Das S., Jangam A., Jayaprakash S., Xi. S., Hidajat K., Tomishige. K., Kawi S.* // Appl. Cat. B: Env. 2021. Vol. 290. P. 119998.
15. *Pizzolitto C., Pupulin. E., Menegazzo F., Ghedini. E., Di Michele A., Mattarelli M., Cruciani G., Signoretto M.* // Int. J. Hyd. Energy. 2019. Vol. 44. P. 28065.
16. *Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Lopez Cartes C., Perez Omil J.A., Pintado J.M.* // Catal. Today. 2003. Vol. 77. P. 385.
17. *Damaskinos C.M., Zavasnik J., Djinoivi P., Efstathiou A.M.* // Appl. Cat. B: Environmental. 2021. Vol. 296. P. 120321.
18. *Teh L.P., Setiabudi H.D., Timmiati S.N., Aziz M.A.A., Annuar N.H.R., Ruslan N.N.* // Chem. Eng. Sci. 2021. Vol. 242. P. 116606.
19. *Sasson Bitters J., He T., Nestler E., Senanayake S.D., Chen J.G., Zhang C.* // J. Energy Chem. 2022. Vol. 68. P. 124.
20. *Sharifianjazi F., Esmailkhanian A., Bazli L., Eskandarinezhad S., Khaksar S., Shafiee P., Yusuf M., Abdullah B., Salahshour P., Sadeghi F.* // Int. J. Hydr. Energy. 2021 (In Press).
21. *Wu Z., Yang B., Miao S., Liu W., Xie J., Lee S., Pellin M.J., Xiao D., Su D., Ma D.* // ACS Cat. 2019. Vol. 9. P. 2693.
22. *Sengupta S., Ray K., Deo G.* // Int. J. Hyd. Energy. 2014. Vol. 39. P. 11462.
23. *Li X., Ai J., Li W., Li D.* // Frontiers Chem. Eng. in China. 2010. Vol. 4. P. 476.
24. *Tu W., Ghoussoub M., Singh C.V., Chin Y.H.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. P. 6928.
25. *Souza D.P.F., De Silva C.L., Mastelaro V.R.* // J. Eur. Cer. Soc. 2003. Vol. 23. P. 273.
26. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 886.
27. *Le Gal A., Abanades S., Flamant G.* // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 4836.
28. *Харланов А.Н., Туракулова А.О., Леванов А.В., Лунин В.В.* // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 577.
29. *Zamar F., Trovarelli A., De Leitenburg C., Dolcetti G.* // Studies in Surface Science and Cat. 1996. Vol. 101 B. P. 1283.
30. *Trusova E.A., Khrushcheva A.A., Vokhmintsev K.V.* // J. Eur. Cer. Soc. 2012. Vol. 32. P. 1977.
31. *Horváth A., Stefler G., Geszti O., Kienneman A., Pietraszek A., Gucci L.* // Cat. Tod. 2011. Vol. 169. P. 102.
32. *Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E.* // Int. J. Hydr. Energy. 2012. Vol. 37. P. 15992.
33. *Hirano M., Kato E.* // J. Cer. Soc. Japan. 1996. Vol. 104. P. 958.
34. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // Усп. хим. 2005. Т. 74. В. 1. С. 24.
35. *Slostowski C., Marre S., Babot O., Tourance T., Aymonier C.* // Langmuir. 2012. Vol. 28. P. 16656.
36. *Hakuta Y., Hayashi H., Arai K.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. V. 7. P. 341.
37. *Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakkoff M.* // Chem. Commun. 2000. P. 901.
38. *Darr J.A., Poliakkoff M.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 495.
39. *Pradeep E.K.C., Habu T., Tooriyama H., Ohtani M., Kobihiro K.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 97. P. 217.
40. *Wang P., Ueno K., Takigawa H., Kobihiro K.* // J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 78. P. 124.

41. Губин С.П., Буслева Е.Ю. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 73.
  42. Смирнова М.Ю., Павлова С.Н., Кригер Т.А., Беспалко Ю.Н., Аникеев В.И., Чесалов Ю.А., Каичев В.В., Мезенцева Н.В., Садыков В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 15.
  43. *Bespalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V.* // *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 3365.
  44. *Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V.* // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. P. 1.
  45. *Auxéméry A., Frias B.B., Smal E., Dziadek K., Philippot G., Legutko P., Simonov M., Thomas S., Adamski A., Sadykov V., Parkhomenko K., Rogerb A.-C., Aymonier C.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2020. Vol. 162. P. 104855.
  46. *Fedorova V., Simonov M., Valeev K., Bespalko Y., Smal E., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Ishchenko A.* // *Energies*. 2021. Vol. 14. P. 2973.
  47. *Sánchez Escribano V., Fernández López E., Panizza M., Resini C., Gallardo Amores J.M., Busca G.* // *Solid State Sci*. 2003. Vol. 5. P.1369.
  48. *Romero-Núñez A., Diaz G.* // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 54571.
  49. *Smirnova M.Y., Bobin A.S., Pavlova S.N., Ishchenko A.V., Selivanova A.V., Kaichev V.V., Cherepanova S.V., Krieger T.A., Arapova M.V., Rogerb A.-C., Adamski A., Sadykov V.A.* // *Open Chem*. 2017. Vol. 15. No 1. P. 412.
  50. *Shannon R.D.* // *Acta Crystal. Section A*. 1976. Vol. 32. P. 751.
  51. *Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M.* // *Int. J. Hydr. Energy*. 2021. Vol. 46. P. 39236.
  52. *Roh H., Young K., Lai W.* // *Catal. Today*. 2009. Vol. 146. P. 71.
- 
- 

**Ni- AND Ni—Co-CATALYSTS FOR METHANE DRY REFORMING  
BASED ON Ce—Zr-OXIDES OBTAINED IN ISOPROPANOL MEDIUM  
AT SUPERCRITICAL PARAMETERS**

**Y.N. Bespalko** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0003-0995-1526. E-mail: bespalko@catalysis.ru (*for reference*)

**V.E. Fedorova** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. E-mail: valeria@catalysis.ru

**E.A. Smal** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0001-5068-8964. E-mail: smal@catalysis.ru

**M.V. Arapova** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0003-3103-904X. E-mail: arapova@catalysis.ru

**K.R. Valeev** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0001-5981-5018. E-mail: valeev@catalysis.ru

**T.A. Krieger** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0003-1464-2429. E-mail: krieger@catalysis.ru

**A.V. Ishchenko** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0001-7183-3905. E-mail: arcady.ishchenko@gmail.com

**V.A. Sadykov** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0003-2404-0325. E-mail: sadykov@catalysis.ru

**M.N. Simonov** — Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis. ORCID: 0000-0002-5161-5684. E-mail: smike@catalysis.ru

---

---

Single-phase Ce—Zr-oxides with fluorite structure were synthesized by the solvothermal method in an isopropanol medium at parameters exceeding the critical ones for isopropanol. The influence of synthesis parameters on the characteristics of the obtained materials (specific surface area, morphology, particle size, phase composition) was established. 5 wt. % Ni or 5 wt. % Ni+Co (1 : 1 by weight) were deposited by incipient wetness impregnation. The structure and properties of samples were characterized using X-ray diffraction, Raman

spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy, temperature-programmed reduction by hydrogen, and relationships between the sample composition and catalytic performance (CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion, hydrogen yield and H<sub>2</sub>/CO ratio) in dry reforming of methane (DRM) were investigated. The effect of the deposited metal component composition and Ce/Zr ratio in the support on the catalytic activity and stability during the DRM process was demonstrated.

**Key words:** ceria-zirconia, solvothermal synthesis, isopropanol, methane dry reforming.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out within the framework of the RNF project No 18-73-10167.

## REFERENCE

1. Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. // Catal. Today. 2019. Vol. 324. P. 15.
2. Aresta M., Dibenedetto A. // Dalton Tran. 2007. P. 2975.
3. Le Saché E., Reina T.R. // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. Vol. 89. P. 10970.
4. Pakhare D., Spivey J. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 7813.
5. Yentekakis I.V., Panagiotopoulou G.A. // Appl. Cat. B: Env. 2021. Vol. 296. P. 120210.
6. Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopolou Ch. // Appl. Cat. A: Gen. 2010. Vol. 377. P. 16.
7. Lyu Y., Jocz J., Xu R., Stavitski E., Sievers C. // ACS Cat. 2020. Vol. 10. P. 11235.
8. Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Int. J. Hydr. Energy. 2022. Vol. 47. P. 4489.
9. Vasiliades M.A., Djinovi P., Davlyatova L.F., Pintar A., Efstathiou A.M. // Cat. Tod. 2018. Vol. 299. P. 201.
10. Khani Y., Bahadoran F., Shariatinia Z., Varmazyari M., Safari N. // Cer. Int. 2020. Vol. 46. P. 25122.
11. Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di E., Kopula J., Senthil S., Selvakumar K. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2019. Vol. 30. P. 63.
12. Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzín A. // Cat. Tod. 2000. Vol. 63. P. 71.
13. Wu L., Xie X., Ren H., Gao X. // Materials Today: Proc. 2021. Vol. 42. P. 153.
14. Das S., Jangam A., Jayaprakash S., Xi. S., Hidajat K., Tomishige. K., Kawi S. // Appl. Cat. B: Env. 2021. Vol. 290. P. 119998.
15. Pizzolitto C., Pupulin. E., Menegazzo F., Ghedini. E., Di Michele A., Mattarelli M., Cruciani G., Signoretto M. // Int. J. Hyd. Ener. 2019. Vol. 44. P. 28065.
16. Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Lopez Cartes C., Perez Omil J.A., Pintado J.M. // Catal. Today. 2003. Vol. 77. P. 385.
17. Damaskinos C.M., Zavasnik J., Djinovic P., Efstathiou A.M. // Appl. Cat. B: Environmental. 2021. Vol. 296. P. 120321.
18. Teh L.P., Setiabudi H.D., Timmiati S.N., Aziz M.A.A., Annuar N.H.R., Ruslan N.N. // Chem. Eng. Sci. 2021. Vol. 242. P. 116606.
19. Sasson Bitters J., He T., Nestler E., Senanayake S.D., Chen J.G., Zhang C. // J. Energy Chem. 2022. Vol. 68. P. 124.
20. Sharifianjazi F., Esmailkhanian A., Bazli L., Eskandarinezhad S., Khaksar S., Shafiee P., Yusuf M., Abdullah B., Salahshour P., Sadeghi F. // Int. J. Hydr. Energy. 2021 (In Press.).
21. Wu Z., Yang B., Miao S., Liu W., Xie J., Lee S., Pellin M.J., Xiao D., Su D., Ma D. // ACS Cat. 2019. Vol. 9. P. 2693.
22. Sengupta S., Ray K., Deo G. // Int. J. Hyd. Energy. 2014. Vol. 39. P. 11462.
23. Li X., Ai J., Li W., Li D. // Frontiers Chem. Eng. in China. 2010. Vol. 4. P. 476.
24. Tu W., Ghoussoub M., Singh C.V., Chin Y.H.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. P. 6928.
25. Souza D.P.F., De Silva C.L., Mastelaro V.R. // J. Eur. Cer. Soc. 2003. Vol. 23. P. 273.

26. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A. // *Kin. and Cat.* 2008. Vol. 49. P. 840.
  27. Le Gal A., Abanades S., Flamant G. // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25. P. 4836.
  28. Kharlanov A.N., Turakulova A.O., Levanov A.V., Lunin V.V. // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2018. Vol. 92. No 4. P. 678.
  29. Zamar F., Trovarelli A., De Leitenburg C., Dolcetti G. // *Studies in Surface Science and Cat.* 1996. Vol. 101 B. P. 1283.
  30. Trusova E.A., Khrushcheva A.A., Vokhmintcev K.V. // *J. Eur. Cer. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 1977.
  31. Horváth A., Stefler G., Geszti O., Kienneman A., Pietraszek A., Guczi L. // *Cat. Tod.* 2011. Vol. 169. P. 102.
  32. Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E. // *Int. J. Hydr. En.* 2012. Vol. 37. P. 15992.
  33. Hirano M., Kato E. // *J. Cer. Soc. Japan.* 1996. Vol. 104. P. 958.
  34. Galkin A.A., Lunin V.V. // *Uspekhi Khimii.* 2005. Vol. 74. I. 1. P. 24 (*In Rus.*).
  35. Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aymonier C. // *Langmuir.* 2012. Vol. 28. P. 16656.
  36. Hakuta Y., Hayashi H., Arai K. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003. V. 7. P. 341.
  37. Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakoff M. // *Chem. Commun.* 2000. P. 901.
  38. Darr J.A., Poliakoff M. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 495.
  39. Pradeep E.K.C., Habu T., Tooriyama H., Ohtani M., Kobihiro K. // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. Vol. 97. P. 217.
  40. Wang P., Ueno K., Takigawa H., Kobihiro K. // *J. Supercrit. Fluids.* 2013. Vol. 78. P. 124.
  41. Gubin S.P., Buslaeva E.Yu. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2009. Vol. 3. P. 1172.
  42. Smirnova M.Y., Pavlova S.N., Krieger T.A., Bespalko Y.N., Anikeev V.I., Chesalov Y.A., Kaichev V.V., Mesetseva M.V., Sadykov V.A. // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2017. Vol. 11. P. 1312.
  43. Bespalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V. // *Energies.* 2020. Vol. 13. P. 3365.
  44. Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10. P. 1.
  45. Auxéméry A., Frias B.B., Smal E., Dziadek K., Philippot G., Legutko P., Simonov M., Thomas S., Adamski A., Sadykov V., Parkhomenko K., Rogerb A.-C., Aymonier C. // *J. Supercrit. Fluids.* 2020. Vol. 162. P. 104855.
  46. Fedorova V., Simonov M., Valeev K., Bespalko Y., Smal E., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Ishchenko A. // *Energies.* 2021. Vol. 14. P. 2973.
  47. Sánchez Escribano V., Fernández E., Panizza M., Resini C., Gallardo Amores J.M., Busca G. // *Solid State Sci.* 2003. Vol. 5. P. 1369.
  48. Romero-Núñez A., Diaz G. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 54571.
  49. Smirnova M.Y., Bobin A.S., Pavlova S.N., Ishchenko A.V., Selivanova A.V., Kaichev V.V., Cherepanova S.V., Krieger T.A., Arapova M.V., Rogerb A.-C., Adamski A., Sadykov V.A. // *Open Chem.* 2017. Vol. 15. No 1. P. 412.
  50. Shannon R.D. // *Acta Crystal. Section A.* 1976. Vol. 32. P. 751.
  51. Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M. // *Int. J. Hydr. Energy.* 2021. Vol. 46. P. 39236.
  52. Roh H., Young K., Lai W. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 146. P. 71.
- 
-