

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

Лейбо Денис Владимирович

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗЫ $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Зав. каф. ФНСиВТМ, к.т.н. Кузнецов Д. В.

Москва, 2019

Содержание

Введение	4
1 Аналитический обзор литературы	9
1.1 Методы получения нитридов металлов	9
1.1.1 Получение нитридов молибдена	11
1.1.2 Получение нитридов никеля	12
1.2 Методы получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	12
1.2.1 Получение нитрида с использованием внедрения азота из газовой фазы	14
1.2.2 Получение нитрида из комплексных азотсодержащих прекурсоров	22
1.2.3 Получение нанесённых катализаторов системы Ni-Mo-N/носитель	28
1.3 Физико-химические свойства нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	30
1.3.1 Кристаллическая структура нитрида	32
1.3.2 Устойчивость $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ к окислению	36
1.3.3 Механические свойства фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	37
1.3.4 Электрические и магнитные свойства нитрида	37
1.3.5 Каталитические свойства нитридов переходных металлов	38
1.4 Выводы по аналитическому обзору литературы. Обоснование цели и научно-технических задач исследования	43
2 Объекты и методы исследования	46
2.1 Характеристика исходных материалов, используемых при получении нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	46
2.2 Методики исследования образцов	47
2.2.1 Исследование образцов методом термогравиметрии	47
2.2.2 Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции азота	48
2.2.3 Исследование образцов методом рентгеновской дифрактометрии	50
2.2.4 Исследование образцов методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа	51
2.2.5 Исследование образцов методом ИК-Фурье спектроскопии	52
2.2.6 Исследование каталитической активности образцов	54
3 Экспериментальная часть	57
3.1 Получение образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ из комплексных азотсодержащих прекурсоров	57
3.1.1 Получение прекурсоров $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ химическими методами	57

3.1.2 Получение прекурсоров физическими методами	60
3.2 Получение образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ внедрением азота из газовой фазы.....	64
4 Результаты и их обсуждение.....	66
4.1 Влияние соотношения металлов в исходных растворах на свойства нитридных образцов, полученных с использованием метода химического осаждения	66
4.2 Влияние состава исходных веществ и выбора методики синтеза прекурсоров с использованием физических методов кристаллизации на свойства нитридных образцов	75
4.2.1 Получение прекурсоров методом высаливания комплексной соли из раствора	75
4.2.2 Получение прекурсоров методом изотермической кристаллизации из раствора комплексной металлсодержащей соли	83
4.3 Исследование процессов фазообразования при получении нитрида с использованием метода восстановления оксидных прекурсоров в присутствии азота	93
4.4 Анализ термодинамики получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	104
4.5 Сравнительный анализ методов получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	112
4.6 Исследование каталитической активности нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	115
4.6.1 Каталитическая активность в реакции метанирования CO_2	115
4.6.2 Каталитическая активность в реакции разложения аммиака	120
4.6.3 Каталитическая активность в реакции деоксигенации стеариновой кислоты.....	123
Выводы	127
Список использованных источников	129
Приложение А Данные о регистрации результатов интеллектуальной деятельности	139

Введение

Актуальность выбранной тематики определяется постоянно возрастающей востребованностью нефтехимической, химической и других областей промышленности в высокоэффективных катализаторах, в частности, используемых в реакциях гидрирования углеводов.

В мировой химической промышленности 85 – 90 % всех экономически эффективных технологий связано с использованием каталитических процессов. Производство катализаторов является высокотехнологической отраслью промышленности. Из-за неоправданно низкой цены выпускаемой продукции, данное производство является лишь умеренно прибыльным, причём основную прибыль получают не производители, а потребители катализаторов. Для большинства химических процессов стоимость сырья для изготовления катализаторов составляет около 70 % от общих производственных затрат, вклад же непосредственно катализатора в стоимость полученного химического продукта не превышает 0,5 – 0,8 % от суммарных затрат [1]. В свою очередь, внедрение в производство новых каталитических систем с повышенной активностью и селективностью, стабильностью и устойчивостью к каталитическим ядам приводит к значимым экономическим эффектам в связи с применением более мягких условий синтеза, повышению выхода целевого продукта и снижением затрат на их синтез.

По данным [2], мировой рынок катализаторов в 2015 году оценивался в 20 млрд. долларов США. При этом США и Япония контролируют почти 70 % рынка, доля же России составляет около 1 %. В России с применением катализаторов производится не более 15 % материальной составляющей ВВП, а, например, в США 30 %.

Основными производителями промышленных катализаторов в России являются холдинг «АЛВИГО», ОАО «Редкинский завод катализаторов», ЗАО «Самарский завод катализаторов», ОАО «Катализатор» и др. Однако большую часть катализаторов для промышленности поставляют иностранные компании «Хальдор Топсе», «Энгельгард», «Зюд-Хеми», «Каталко» и ряд других фирм.

Из общего числа порядка 1040 производимых мировой промышленностью катализаторов нефтепереработки на долю катализаторов гидрирования приходится 380 единиц.

Наиболее широкое распространение получили нанесенные никелевые катализаторы гидрирования, за ними идут катализаторы на основе благородных металлов. Активность нанесенных никелевых катализаторов довольно низка, катализаторы на основе благородных металлов гораздо более активны, но стоят существенно дороже. В процессах гидрооблагораживания и гидродесульфуризации также применяются бинарные Ni-Mo-, Ni-W-, Co-Mo- и Co-W- катализаторы, нанесенные на оксиды алюминия и кремния [3]. Однако,

ключевые процессы фазообразования в данных системах изучены недостаточно подробно, что уменьшает потенциал применения последних в промышленном секторе.

В настоящее время большинство исследований ведётся в направлении улучшения свойств никелевых катализаторов гидрирования путём увеличения удельной поверхности и/или промотирования. Так, были проведены серии исследований, направленных на создание никелевых катализаторов гидрирования на носителях, не уступающих по активности и другим параметрам скелетным катализаторам. Такими свойствами обладает, например, катализатор Euro-Ni-1 (состава 25 массовых долей, % Ni/SiO₂), разработанный большой группой исследователей из разных стран во главе с Coenen J. W. E. [4]. Этот катализатор готовят методом гомогенного осаждения, при котором часть никеля образует на носителе гидросиликат. Удельная поверхность активного металла достигает 113 м²/г – 182 м²/г.

На сильное взаимодействие Ni и SiO₂ в процессе приготовления катализатора указывает трудность восстановления последнего, особенно по сравнению с ненанесённым гидроксидом никеля. Для полного восстановления катализатора Euro-Ni-1 требуются температуры выше 400 °С, вплоть до 600 °С.

Предприняты и другие попытки увеличить удельную поверхность Ni на носителе при уменьшении его содержания до 4 – 10 массовых долей, %. Для этого использовали как метод пропитки, так и металлоорганические комплексы, модифицирующие поверхность носителей SiO₂ и Al₂O₃, в органических растворителях. По имеющимся данным активная поверхность Ni при содержании металла 4,6 массовых долей, % может достигать 124 м²/г, а при содержании 10 массовых долей, % – 197 м²/г.

Одной из значимых характеристик катализаторов является устойчивость последних к каталитическим ядам. Данная проблема в промышленности решается путём введения в технологическую линию дополнительной стадии очистки реагентов от примесей, отравляющих катализаторы (до проведения реакции синтеза требуемого продукта). С экономической точки зрения разработка каталитических систем, устойчивых к каталитическим ядам, способствует значительному снижению общей себестоимости процесса. В этой связи ряд работ посвящён изучению влияния добавок-промоторов на устойчивость катализаторов по отношению к каталитическим ядам. Так, в работе [5] исследовалось влияние добавок оксида молибдена на активность и стабильность никелевых катализаторов. Было показано, что промотирование приводит к увеличению селективности и уменьшению скорости коксообразования в реакции паровой конверсии углеводородов.

Интерес учёных к каталитическим свойствам нитридов резко возрос с появлением возможности синтеза γ -Mo₂N с высокой удельной поверхностью (более 200 м²/г) и каталитическими свойствами, схожими с металлами платиновой группы. Как отмечается

исследователями [6, 7] такое поведение является следствием объединения sp -электронов азота с spd -зонами металла. Нитрид молибдена был приготовлен аммонолизом оксидных прекурсоров с использованием низких скоростей нагрева и высокой скорости подачи аммиака [8].

Переход к тройным нитридам Ni-Mo- и Co-Mo- обусловлен повышенной удельной каталитической активностью последних по сравнению с нитридом молибдена. Тем не менее, низкая удельная поверхность получаемых материалов вкупе с недостатками метода аммонолиза (длительные выдержки при высоких температурах, большой расход аммиака, а также низкая экологичность производства) говорит о необходимости разработки нового экономичного и экологичного химического метода получения нитридов с улучшенными характеристиками. В свою очередь, разработка новых методик синтеза катализаторов на основе нитридов требует привлечения современных физико-химических методов исследования, которые позволят выявить особенности формирования морфологии и структуры таких материалов, и на основании полученных данных разработать более совершенный метод получения активных катализаторов гидрирования на основе нитридных систем с использованием переходных металлов.

Таким образом, целью настоящей диссертационной работы является разработка эффективного экономичного и экологичного химического метода синтеза нитридных порошков системы Ni-Mo-N и проверка эффективности их использования в качестве катализаторов гидрирования на модельных реакциях. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие научно-технические задачи:

- Исследовать влияние выбора методики синтеза нитридных порошков системы Ni-Mo-N на физико-химические характеристики получаемых продуктов (фазовый состав, морфологию, удельную поверхность и др.);
- Исследовать влияние параметров синтеза и состава исходных компонентов на физико-химические характеристики получаемых продуктов;
- Провести теоретические исследования термодинамики образования нитридной фазы;
- Провести анализ физико-химических процессов, происходящих при формировании фазового состава и морфологии получаемых нитридных порошков;
- Провести исследование каталитической активности нитрида Ni_2Mo_3N в модельных реакциях гидрирования, таких как метанирование диоксида углерода, разложение аммиака и деоксигенации стеариновой кислоты.

Научная новизна

- 1) Установлена закономерность влияния исходного состава прекурсора на выход нитридной фазы, полученной методом восстановления комплексной соли;
- 2) Выявлены процессы формирования фазового состава и морфологии в ходе получения нитридных образцов методом азотирования оксидных прекурсоров;
- 3) Проведён расчёт термодинамических параметров нитрида с использованием теории функционала плотности;
- 4) Определена каталитическая активность нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в реакции разложения аммиака.

Практическая значимость

- 1) Предложена оригинальная методика синтеза фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ путем восстановления комплексных солей никеля и молибдена;
- 2) Определён оптимальный метод получения фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, обеспечивающий максимальный коэффициент использования металлов, а также оптимальные выход нитридной фазы и удельную поверхность;
- 3) Установлено, что для получения нитрида необходимо использовать прекурсор, синтезированный с использованием метода изотермической кристаллизации, а наилучшие результаты по выходу нитридной фазы и удельной поверхности получаются при использовании ацетата никеля в качестве исходной соли;
- 4) Полученные результаты по исследованию каталитической активности синтезированных нитридных образцов на основе $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в различных модельных реакциях гидрирования позволяют рекомендовать их для использования в качестве катализаторов в промышленности.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1) Результаты определения оптимального метода получения катализаторов на основе нитридной фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$;
- 2) Результаты определения влияния состава исходных солей на характеристики получаемых образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$;
- 3) Результаты термодинамических расчётов образования нитридной фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ из оксидных прекурсоров;

- 4) Результаты исследования процессов фазообразования и изменения морфологии при получении нитридной фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ из оксидных прекурсоров;
- 5) Результаты исследования каталитических свойств нитридной фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в реакциях метанирования углекислого газа, разложения аммиака и деоксигенации стеариновой кислоты.

Личный вклад автора

Автором были проанализированы литературные данные по теме исследования, проведены эксперименты по синтезу и исследованию образцов, а также проведён анализ полученных экспериментальных данных.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Методы получения нитридов металлов

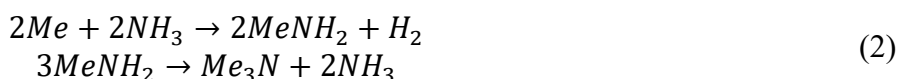
Традиционные способы получения нитридов металлов можно разделить на 4 большие группы: 1) непосредственное действие азота, аммиака или других газообразных азотсодержащих соединений на элементы или их гидриды; 2) восстановление оксидов элементов в присутствии азота, аммиака; 3) термическая диссоциация соединений, содержащих металл и азот; 4) осаждение из газовой фазы.

Азотирование металлов путём взаимодействия с азотом можно в общем виде описать реакцией:



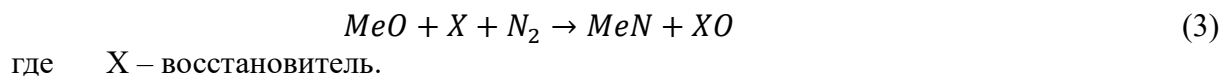
Несмотря на высокую энергию диссоциации молекулы азота, для азотирования предпочтительнее использовать азот, чем аммиак, в связи с тем, что образующийся в процессе разложения аммиака водород способен с некоторыми металлами образовывать гидриды. Для удаления водорода и замещения его атомами азота требуется дополнительная энергия, что приводит к повышению температуры синтеза.

Однако, в некоторых случаях, таких как образование нитридов щелочных металлов, использования аммиака оправдано благодаря возможности образования амидов металлов, как промежуточных фаз. В этом случае процесс можно описать реакциями:



Механизм реакции азотирования в общем случае сводится к диффузии атомов азота в образец с образованием нитридной фазы. В этом случае механизм азотирования схож с механизмом окисления металлов, хотя и протекает, как правило, с более медленной скоростью. Так как процесс азотирования является гетерогенным, для увеличения скорости процесса требуется максимальное измельчение частиц порошка металла. Однако в данном случае следует учесть возможность образования оксидной плёнки на поверхности частиц при измельчении, которая в последствии приведёт к обратному эффекту. Иногда процесс азотирования проводят при повышенном давлении азота, что позволяет интенсифицировать процесс. Скорость азотирования при этом возрастает пропорционально квадратному корню из давления.

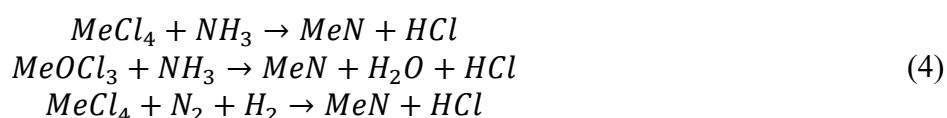
Получение нитридов восстановлением оксидов металлов в присутствии азота можно описать схемой:



Обычно при использовании данного метода восстановителем является углерод. Однако, при получении нитридов из оксидов карбидообразующих металлов наряду с нитридом возможно образование карбидных и карбонитридных фаз. Таким образом, данный метод подходит для производства нитридов технической чистоты. Также вероятность образования карбидной фазы возможно снизить за счёт снижения температуры процесса синтеза и увеличения давления азота. Скорость реакции азотирования при использовании данного метода во многом определяется эффективностью удаления газообразных продуктов, образующихся в ходе восстановления. Из-за малой скорости потока молекул газообразных продуктов восстановления оксида металла на первоначальных этапах реакции происходит значительное замедление процесса и фронт процесса распространяется от периферии к центру, причём скорость роста толщины слоя нитрида подчиняется линейному закону. В качестве восстановителей также возможно использовать металлы. Значительные трудности при этом связаны с тем, что реакция происходит на границе раздела двух твёрдых фаз. Удаление остаточного кислорода при этом требует тщательного подбора и контроля режима восстановления. В некоторых случаях восстановление оксидов проводят с использованием аммиака, водород которого является восстановителем.

Термическая диссоциация осуществляется с применением соединений, содержащих одновременно металл и азот. В качестве исходных веществ используют аминохлориды или комплексные фтораммиачные соединения. При разложении этих металлсодержащих соединений удаётся получить соответствующие нитриды. К этой группе методов также относится термическая диссоциация амидов и имидов, а также разложение высших нитридов с образованием низших.

При осаждении нитридов из газовой фазы используют летучие хлориды металлов, которые осаждают в присутствии азота или аммиака на раскалённую вольфрамовую нить. Взаимодействие можно описать следующей схемой:



Водород способствует осуществлению реакции на поверхности металла благодаря восстановительным свойствам. Также интенсификация реакции на первых этапах возможна при высокой шероховатости вольфрамовой нити. При использовании данного метода, контролируя условия осаждения, возможно получать как мелкие кристаллы, так и монокристаллические отложения нитрида. Также процесс можно проводить с использованием других подложек, в том числе из металлов [9].

Синтез нитридов металлов может осуществляться из простых веществ через взаимодействие оксидов металлов с неметаллами и взаимодействие летучих соединений металлов и неметаллов в плазме. Высокие температуры плазмы определяют наличие ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбуждённом состоянии, что приводит к высоким скоростям взаимодействия. Плазмохимический синтез состоит в общем случае из трёх этапов: 1) образование активных частиц, которое происходит в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазмотронах; 2) выделение продуктов взаимодействия в результате закалки; 3) металлотермическое восстановление оксидов в присутствии соответствующих неметаллов [10].

1.1.1 Получение нитридов молибдена

В системе Mo-N установлено наличие 3х термодинамически стабильных фаз: β -фазы $\text{Mo}_5\text{N}_2(\text{MoN}_{0,4})$, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ и $\delta\text{-MoN}$. β -фаза устойчива при температурах выше 600 °С, а нитриды Mo_2N и MoN до комнатной температуры. Стабильность данных нитридов зависит от давления азота. Точных данных о температурных интервалах стабильности нитридов в литературе найти не удалось, однако, ориентировочно по данным ряда источников можно считать, что при атмосферном давлении фаза MoN устойчива до 940 °С, а фаза Mo_2N – до 1150 °С. Известно, что нитрид Mo_2N имеет две аллотропные модификации: низкотемпературную β с тетрагональной кристаллической решёткой и высокотемпературную кубическую γ -модификацию. γ -фазу можно получить при быстром охлаждении нитрида молибдена требуемого состава. Температура фазового превращения $\beta\text{-Mo}_2\text{N} \leftrightarrow \gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ находится в промежутке 500 – 700 °С. Растворимость азота в молибдене при комнатной температуре очень мала. Эта система подчиняется закону Сивертса, т. е. количество растворённого в молибдене азота пропорционально квадратному корню из давления азота [11].

Азотирование молибдена в чистом азоте при атмосферном давлении не приводит к образованию нитридов при температурах до 2500 °С. Таким образом азотирование молибдена возможно только при повышенном давлении азота. При давлении в пределах 15 – 30 атм и температуре выше 1100 °С возможно образование нитрида Mo_2N . При более высоких давлениях

около 300 атм и температурах выше 1500 °С возможно получение нитрида MoN. Азотирование молибдена с использованием аммиака возможно при более умеренных условиях. Так, значительные количества азота растворяются в молибдене при азотировании аммиаком уже при 700 °С. Таким образом возможно получить нитриды Mo₂N и MoN [10].

Нитриды молибдена также возможно получить одновременным восстановлением и азотированием оксида молибдена MoO₃. При проведении процесса при температуре 750 – 800 °С образуется нитрид Mo₂N. Плёнка нитрида, образующаяся на поверхности частиц оксида, обладает плохой газопроницаемостью по отношению к азоту. Однако, из-за присутствия в атмосфере водорода, на поверхности образуются различные соединения типа аминов, что приводит к разрыхлению плёнки и обеспечению доступа азот-водородной смеси к более глубоким слоям оксида [9].

1.1.2 Получение нитридов никеля

В системе Ni-N рентгенографически обнаружено существование только одного нитрида – Ni₃N. При воздействии чистого азота на металлический никель, нитрид никеля не образуется вплоть до температуры плавления металла. Растворимость азота в жидком никеле при 1600 °С и атмосферном давлении не превышает 0,001 вес.%, что также говорит о невозможности приготовить нитрид воздействием чистого азота на металл [11]. В этой связи, нитрид получают прокаливанием комплексных солей никеля, таких как NiF₂·2NH₄F или NiBr₂, в атмосфере аммиака [10].

Из-за невысокой стабильности нитрида никеля и трудностей, связанных с его получением информация о нём в литературе присутствует в ограниченном количестве и зачастую носит противоречивый характер [12].

Таким образом, получение нитридов металлов возможно разделить на 4 основные группы, такие как, прямое воздействие азота на металл; одновременное восстановление оксидов металла и внедрение азота; пиролиз соединений, содержащих металл и азот; и осаждение из газовой фазы. Нитриды молибдена возможно получить всеми рассмотренными методами, однако, при прямом воздействии азота на молибден требуются повышенные давления. Нитрид никеля обладает низкой стабильностью, а его образование возможно только путём пиролиза комплексных солей никеля, содержащих в составе азот.

1.2 Методы получения нитрида Ni₂Mo₃N

Методы синтеза нитридов системы Ni-Mo, использованные различными научными группами, можно разделить на две большие группы по способу внедрения атома азота в кристаллическую решётку: (1) диффузией из газовой фазы и (2) из твёрдой фазы азотсодержащего прекурсора [13].

Основными достоинствами азотирования образцов из газовой фазы являются использование простых прекурсоров в виде металлов или их оксидов, а также простота процессов, протекающих в ходе синтеза. Это позволяет с лёгкостью контролировать свойства конечного продукта. Малое количество параметров, влияющих на синтез, способствует быстрой оптимизации процесса. Однако, данные методы несут в себе заложенные природой ограничения, преодоление которых зачастую требует значительных затрат энергии и ведёт к значительному усложнению процесса. В первую очередь следует отметить ограничение, связанное с отсутствием среди интерметаллидов, а также оксидов системы Ni-Mo стехиометрического соединения с соотношением Ni:Mo равным 2:3. Данное ограничение приводит к увеличению пути диффузии компонентов для получения однофазного образца, в результате чего увеличиваются время выдержки и температура проведения процесса. Помимо влияния на технологические параметры процесса, использование в качестве оксидного прекурсора осаждённого NiMoO_4 привело к путанице относительно состава нитрида, ошибочно определённого в первых работах как $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Несмотря на то, что в дальнейших работах было показано, что полученный нитрид « $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ » представлял собой двухфазную смесь $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Ni, в ряде исследований авторы продолжали использовать в качестве прекурсоров смеси с равным соотношением металлов. Данные по исследованию свойств нитрида, полученные в этих работах [14] не поддаются достоверному анализу из-за наличия примеси в виде металлической фазы в образцах. Единственным способом, позволяющим избежать проблему стехиометрии, является использование метастабильных аморфных прекурсоров. Однако затраты на получение метастабильных образцов не всегда оправданы.

Второе ограничение связано непосредственно с кинетикой процесса диффузии азота в образце. Для насыщения образца атомами азота требуется значительно большее время по сравнению с использованием в качестве источника азота твёрдой фазы прекурсора из-за увеличенного пути диффузии. Это, также как и в случае проблемы со стехиометрией, приводит к увеличению времени выдержки и температуры синтеза нитрида. Так как процесс азотирования является гетерогенным и проходит на границе раздела фаз «газ-твёрдое», увеличение активной поверхности прекурсора способствует увеличению скорости прохождения реакции азотирования. Дисперсность прекурсора можно контролировать, подбирая параметры, а также методы его получения.

Использование азотсодержащих твёрдых прекурсоров позволяет избежать недостатков, присущих металлическим и оксидным прекурсорам. В качестве исходных материалов в данных методах используют неорганические или металлоорганические комплексные соли. Разнообразие комплексообразующих добавок позволяет с одной стороны регулировать свойства конечного продукта на этапе получения прекурсора, однако, с другой стороны значительно усложняет процесс подбора параметров и оптимизации синтеза. Отсутствие данных о составе и свойствах комплексных прекурсоров приводит к тому, что оптимизацию проводят вслепую, игнорируя физико-химические процессы, происходящие при низких температурах. Описанию поддаются только высокотемпературные процессы, однако и в этом случае полученные данные противоречивы. Ещё одним недостатком использования комплексных прекурсоров, в основном в виде металлоорганических солей, является значительное загрязнение нитридного продукта углеродом, остающимся в образце в результате неполного разложения соли при нагреве [15].

Как можно видеть из вышеприведённого описания большое значение при синтезе нитрида имеет метод получения и свойства прекурсора. Таким образом, внутри каждой из двух групп, основные различия в методах синтеза заключаются в варьировании методик и исходных солей для получения прекурсоров. Методы получения прекурсоров можно, в свою очередь, разделить на группы с использованием классификации способов получения наноматериалов, подробно описанной ранее [16]. В данной классификации за основу принимается природа процесса получения материала, а методы разделяют на механические, физические, химические и биологические. На данный момент нет данных относительно получения прекурсоров с использованием биологических методов синтеза никель молибденовых прекурсоров, поэтому дальнейшее подробное описание методик будет сосредоточено на механических, физических и химических методах.

1.2.1 Получение нитрида с использованием внедрения азота из газовой фазы

1.2.1.1 Получение прекурсоров механическими методами.

Самым простым с точки зрения используемых прекурсоров методом получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ является метод азотирования механической смеси оксида никеля NiO и оксида молибдена MoO_3 . Авторы работы [17] показали возможность получения нитрида таким методом путём обработки стехиометрической смеси NiO и MoO_3 при $775\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 ч или при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч в потоке 10 % H_2 / N_2 . Очевидными недостатками такого метода являются длительные выдержки при высоких температурах, а также необходимость в перемешивании и размоле промежуточных продуктов в процессе синтеза. К достоинствам метода стоит отнести

использование простых исходных веществ, что позволяет с большей точностью регулировать соотношение металлов в исходной шихте по сравнению с другими методами синтеза. Рентгенографические исследования, проведённые авторами, показали, что образование нитридной фазы происходит через частичное восстановление триоксида молибдена до диоксида. Получение нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ с использованием в качестве исходных оксидов NiO и MoO_2 , подтвердило полученные данные. Предложенная методика синтеза может быть полезна при получении нитридов для использования в качестве магнитных материалов, небольшое изменение состава которых может значительно сказаться на их свойствах [18].

1.2.1.2 Получение прекурсоров физическими методами

Одним из физических методов синтеза прекурсоров, позволяющих снизить время и температуру высокотемпературной обработки за счёт увеличения их дисперсности, является метод лиофильной сушки растворов солей. Такой метод зарекомендовал себя при производстве сложных смешанных оксидных высокотемпературных сверхпроводников [19]. Однако при использовании этого подхода требуется тщательный подбор параметров процесса из-за различной химической активности задействованных компонентов. Также стоит отметить, что данный метод позволяет получать катализаторы на носителе [20].

Авторы работы [20] использовали для получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ прекурсоры, приготовленные методом лиофильной сушки водных растворов солей ацетата никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Растворы стабилизировались добавлением уксусной кислоты до pH равного 3 – 4 для предотвращения выпадения осадка. Смесь растворов солей кристаллизовалась путём добавления её по капле в жидкий азот. Полученный осадок сушился при давлении 1 – 10 Па. Прекурсоры имели аморфную структуру. Рентгенофазовый анализ порошков, полученных после прокаливании аморфных прекурсоров на воздухе при 600 °C показал наличие фаз NiMoO_4 и MoO_3 . Аморфный прекурсор, а также прокалённый образец, подвергались азотированию путём нагрева в атмосфере аммиака.

Рентгенофазовый анализ восстановленного образца, полученного из аморфного прекурсора, показал наличие фаз $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{N}$ и Ni_3N . Также образец содержит кубическую примесь с параметром решётки 3,590 Å. Кристаллический прекурсор, с другой стороны, после азотирования трансформируется в однофазный образец $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Однако, при использовании медленной скорости охлаждения, на рентгенограмме появляются линии примесных фаз. Такое поведение, скорее всего, связано с метастабильностью нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ при низких температурах, который при более длительных выдержках распадается на более стабильные фазы.

Морфология кристаллического прекурсора и нитридного образца показаны на рисунке 1. Видно, что прекурсор представляет собой многогранные частицы со средним размером порядка 250 нм. Морфология образца после аммонолиза претерпевает значительные изменения, образуя спечённые агломераты из сферических частиц размером порядка 500 нм.

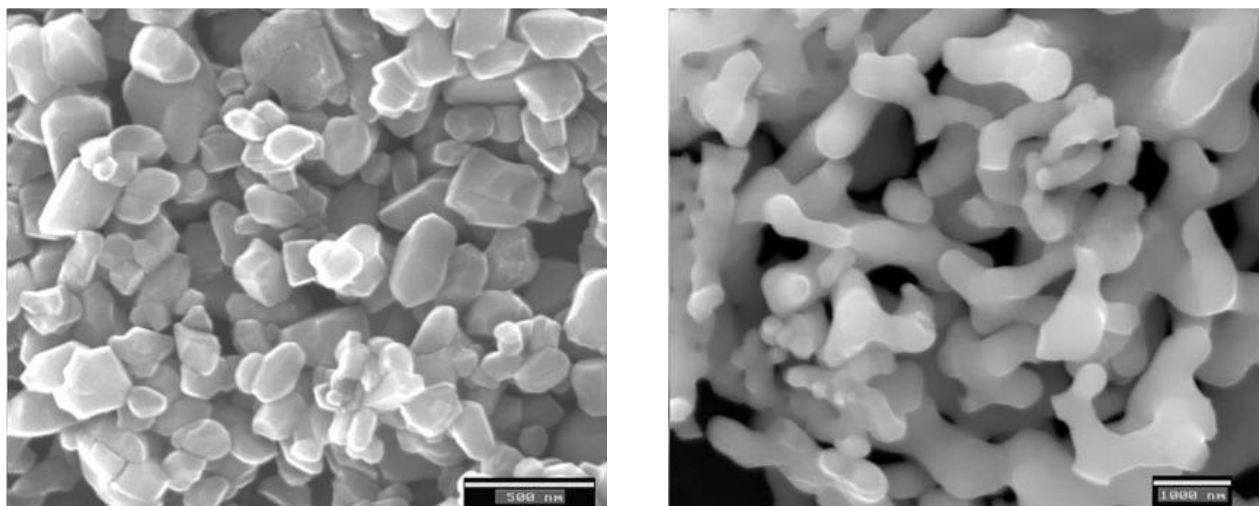


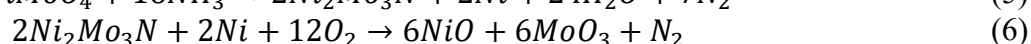
Рисунок 1 – Микрофотографии прекурсора (слева), полученного прокаливанием аморфного осадка, образованного в результате леофильной сушки металлсодержащих растворов; и нитридного образца (справа), полученного аммонолизом оксидного прекурсора [20]

1.2.1.3 Получение прекурсоров химическими методами

Биметаллические нитриды возможно получить с использованием метода соосаждения с последующим азотированием прекурсоров в атмосфере аммиака. В работах [21-24] нитрид, ошибочно описываемый формулой $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ [25], получали из аморфного осадка, полученного смешиванием растворов никельсодержащей соли (NiCl_2 или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) и молибденсодержащей соли (Na_2MoO_4 или $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$). Для получения информации о фазовом составе прекурсора, порошок прокаливали в азоте при 700 °С. Рентгенограмма образца, обработанного таким образом, описывается фазой NiMoO_4 . Фазовый состав прекурсора в значительной степени зависит от pH среды, в которой проводится соосаждение [26]. Так при изменении pH в интервале от 4,5 до 7,5 путём добавления растворов гидрата аммония или азотной кислоты фазовый состав осадка изменяется от смеси MoO_3 и NiMoO_4 до однофазного образца NiMoO_4 . При этом количество оксида молибдена плавно уменьшается при увеличении pH.

Авторы [26] нитрид получали температурной обработкой оксидного аморфного прекурсора в атмосфере аммиака при температуре 700 °С. Также ими была показана возможность синтеза нитрида при обработке в атмосфере H_2 / N_2 . Термогравиметрический анализ процесса показал, что нитрид синтезируется в три этапа, однако, никаких дальнейших исследований для

расшифровки термогравиметрической кривой сделано не было. Соотношение Ni:Mo составило 49:50. Следует отметить, что исходные соли использовались в соотношении Ni:Mo = 1,2, что говорит о неполном выпадении металлов в осадок. Для подтверждения образования нитридной фазы в образце, авторы работы [27] анализировали окисление порошка в токе кислорода на квадрупольном масс-спектрометре. Содержание азота было подтверждено изменением ионного тока массы 28 а.е.м. Прирост массы при проведении окисления образца соответствовал рассчитанному для окисления двухфазной смеси Ni_2Mo_3N и Ni до оксидов никеля и молибдена. Было предложено, что нитрид образуется при аммонолизе, а затем окисляется в атмосфере воздуха по следующим реакциям:



Морфология оксидных прекурсоров, полученных методом соосаждения авторами работы [28], представляет собой пластинчатые частицы со средним размером 800 x 100 x 100 нм. При проведении процесса аммонолиза, морфология частиц значительно изменяется (рис. 2). Это говорит о том, что превращение оксидов системы Ni-Mo в нитриды не является псевдоморфным, в отличие от превращений в бинарной системе Mo-N [8].

Удельная поверхность нитрида Ni_2Mo_3N , полученного таким способом при использовании стехиометрического соотношения Ni:Mo равного $\frac{2}{3}$ составляет 7 м²/г [25]. При использовании прекурсоров с соотношением Ni:Mo равным 1, удельная поверхность составляет 20 м²/г [22], что в 2,9 раз выше, однако, образец получается с примесью частиц Ni или NiMo, что не всегда оказывает положительное влияние на свойства конечного продукта.

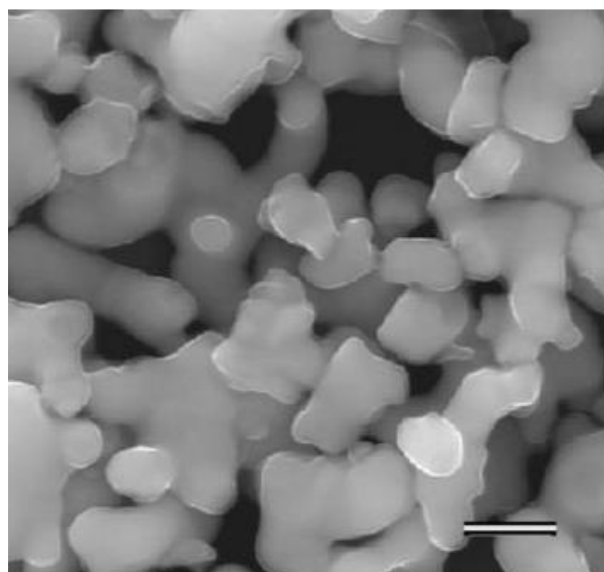
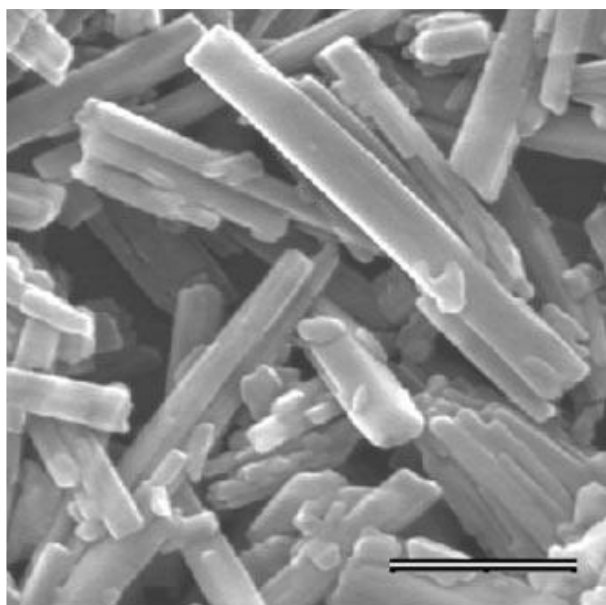


Рисунок 2 – Микроструктура прекурсора, полученного соосаждением (слева) и восстановленного продукта (справа), полученного аммонолизом [28]

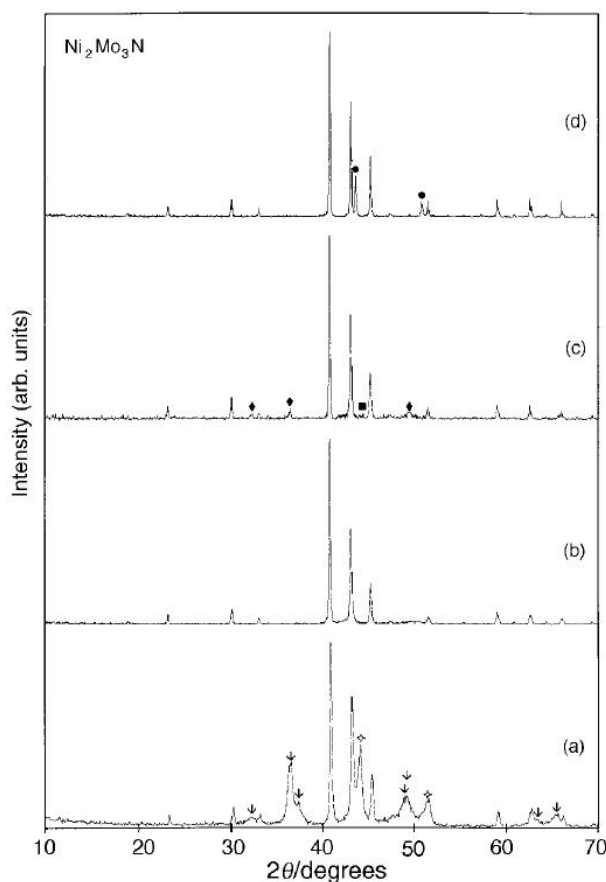
Для выявления влияния различных параметров на фазообразование в ходе аммонолиза, авторами работы [28] были получены образцы, различающиеся температурой и длительностью выдержки, а также скоростью охлаждения. Авторы отмечают, что минимальная температура, требуемая для получения нитрида в качестве основной фазы, равна 800 °С. Другая группа учёных, показала, что получение фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ возможно уже при 700 °С [27].

При этом во всех образцах, полученных в работе [28], присутствовали примеси, природа которых менялась в зависимости от параметров получения (рис. 3). Это хорошо видно из рентгенограмм образцов, полученных при 1000 °С, выдержанных 4 ч и охлаждённых с различными скоростями (рис. 3 с и d). При медленном охлаждении происходит кристаллизация фаз нитрида никеля Ni_3N и нитрида никель-молибдена $\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{N}$, в то время как при быстром охлаждении на рентгенограмме присутствует кубическая фаза с параметром решётки 3,590 Å. Данная фаза лучше всего описывается штрих-диаграммой фазы Ni из базы данных PDF [29] (№ 00-004-0850) со значительно увеличенным значением параметра решётки. Это говорит о присутствии метастабильной фазы, возможно раствора молибдена в никеле, которая при более медленном охлаждении в атмосфере аммиака переходит в смесь нитридов. Что касается низкотемпературного образца, линии на рентгенограмме соответствуют фазам $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, MoN и $\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{N}$, однако, также на рентгенограмме присутствуют линии, не соответствующие ни одной фазе из базы данных.

Элементный анализ образца, полученного при 800 °С, методом энергодисперсионной спектроскопии показал соотношение Ni:Mo равное 1. Однако при анализе различных участков были обнаружены неоднородности по химическому составу. Были выделены зоны с соотношением Ni:Mo равным 2:3, а также области, обогащённые никелем с соотношением Ni:Mo больше единицы [28], что подтверждает образование двухфазного образца $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Ni, а не нитрида $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$, как считалось ранее.

Другая модификация способа получения $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ включает получение комплексной неорганической соли выпариванием смеси растворов молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [30-33]. Оксидный прекурсор получают прокаливанием комплексной соли при 500 °С на воздухе. Нитрид синтезируют температурной обработкой в токе аммиака при температурах 650 °С – 900 °С [34]. Данные рентгенофазового анализа оксидного прекурсора, полученного этим методом, показывают наличие фаз $\alpha\text{-NiMoO}_4$ и MoO_3 , в то время как восстановленный образец состоит только из фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Оксидный прекурсор также можно получать с использованием золь-гель метода [35]. Для этого смешивают растворы металлосодержащих солей с растворами азотной и лимонной кислот. После этого смесь растворов выпаривают до образования геля. Полученный гель прокаливают для получения оксидного прекурсора. Согласно исследованию прекурсора методом рентгеновской дифракции, он состоит из α -NiMoO₄ и MoO₃, как и в случае выпаривания. Следует отметить, что, несмотря на перспективность использования золь-гель метода для получения высокопористых наноструктурированных материалов [36, 37], авторы работы не провели должного сравнения физико-химических характеристик образцов, полученных различными методами.



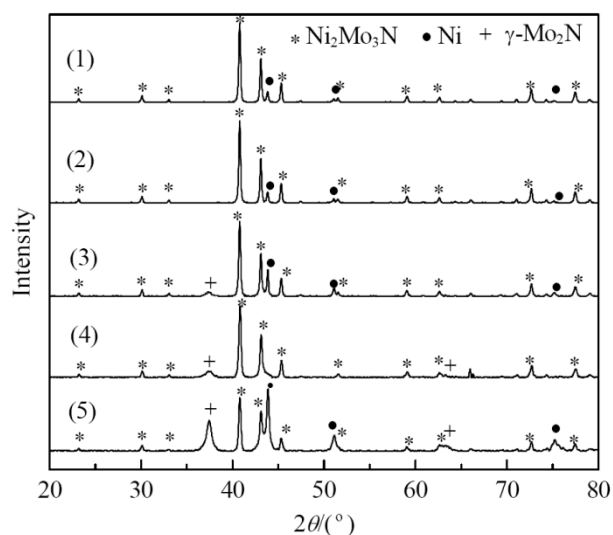
а) 600 °С, 12 ч, медленное охлаждение; б) 800 °С, 12 ч, медленное охлаждение; в) 1000 °С, 4 ч, медленное охлаждение; г) 1000 °С, 4 ч, быстрое охлаждение

Рисунок 3 – Рентгенограммы образцов системы Ni-Mo-N полученных при различных температурах, временах выдержки и скоростях охлаждения [28]

Азотирование также возможно с использованием аммиака, выделяющегося из азотсодержащей соли, механически перемешанной с оксидным прекурсором. Так, в работе [38] оксидный прекурсор NiMoO₄ смешивали с мочевиной, после чего смесь прокаливали при 900 °С в атмосфере азота. На выходе был получен образец, состоящий из смеси фаз Ni₂Mo₃N и Ni.

Для снижения температуры синтеза нитрида был получен аморфный прекурсор Ni-MoO₂ методом восстановления солей из растворов тетрагидридоборатом калия KBH₄ [39]. Для этого раствор солей (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и NiSO₄ в аммиачной воде смешивали с раствором KBH₄. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили. Рентгенограмма полученного прекурсора представляла собой аморфное гало, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия дальнего порядка. После отжига прекурсора в аргоне при 450 °С, рентгенографический анализ показал наличие фаз MoO₂ и Ni. Азотирование образцов проводили в потоке аммиака при различных температурах (400 и 500 °С). Рентгенофазовый анализ показал, что образец, полученный при 400 °С, состоит из фаз γ-Mo₂N и Ni, в то время как в результате выдержки при 500 °С получается смесь из фаз δ-MoN и Ni. Принимая во внимание результаты предыдущих исследований, свидетельствующих об образовании нитрида Ni₂Mo₃N из γ-Mo₂N и Ni, авторы прокалили образец, полученный при 400 °С в атмосфере аргона при 700 °С. В итоге получился однофазный образец Ni₂Mo₃N. Однако применение подобной процедуры к образцу, полученному при 500 °С, не дало никаких результатов, что говорит о большей стабильности двухфазной смеси δ-MoN и Ni по сравнению с однофазным трёхкомпонентным нитридом. Из представленных данных следует, что с одной стороны использование аморфного прекурсора позволяет снизить температуру синтеза двухфазной смеси γ-Mo₂N и Ni с 600 °С до 400 °С, однако, с другой стороны синтез однофазного нитрида Ni₂Mo₃N требует использования дополнительной стадии прокалывания образца в инертной атмосфере.

Подробное исследование влияния различных методов получения оксидного прекурсора на состав и свойства нитридных образцов было проведено авторами работы [40]. Авторы рассмотрели методы соосаждения, золь-гель синтеза, выпаривания на ротационном испарителе с последующей сушкой в микроволновой печи, пропитки и механического смешивания. Полученные данными методами комплексные соли прокаливались при 500 °С с целью получения оксидного прекурсора. Нитридные порошки получали высокотемпературной обработкой оксидных прекурсоров в смеси 80 % H₂/N₂. Стоит отметить, что авторы использовали соли в соотношении Ni/Mo равным 1. Результаты рентгенофазового анализа нитридных образцов, полученных в данной работе приведены на рисунке 4.



(1) золь-гель синтез; (2) выпаривание на ротационном испарителе с последующей сушкой в микроволновой печи; (3) пропитка; (4) соосаждение; (5) механическое смешивание
Рисунок 4 – Результаты рентгенофазового анализа нитридных образцов, полученных с использованием различных методов получения прекурсора [40]

Из результатов, представленных на рисунке 4 видно, что выбор метода получения оксидного прекурсора заметно влияет на фазовый состав нитридных образцов. Определяющим фактором, влияющим на наличие примесей в конечных образцах при этом, является степень гомогенности распределения металлов в получаемых прекурсорах. Так при использовании методов золь-гель синтеза и выпаривания, смешивание катионов металлов происходит на атомарном уровне, в результате чего, восстановленные образцы содержат только фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Ni (присутствие Ni обусловлено неверным выбором соотношения металлов при приготовлении прекурсоров). При использовании методов пропитки и соосаждения возможны потери катионов металлов, остающихся в растворах в ходе синтеза. Образцы, полученные данным методом, содержат примеси фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Механическое смешивание не может обеспечить должный уровень перемешивания металлов, в результате чего восстановленный образец содержит значительное количество примесных фазы Ni и $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

Результаты измерения удельной поверхности нитридных образцов, полученных в работе [40], приведены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что удельная поверхность напрямую зависит от количества примеси бинарного нитрида $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ в образце. Согласно данным многочисленных исследований однофазных образцов нитрида $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, удельная поверхность последнего значительно выше никельсодержащего аналога и обычно находится в пределах 60 – 220 $\text{м}^2/\text{г}$ [8, 41, 42]. В связи с этим, вероятнее всего высокая удельная поверхность образцов, полученных с использованием методов пропитки, механического смешивания и соосаждения, связана с наличием высокодисперсной примеси нитрида $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$.

Таблица 1 – Удельная поверхность нитридных образцов, полученных с использованием различных методов получения прекурсора [40]

Метод, используемый при получении прекурсора	Удельная поверхность нитридного образца, м ² /г
Золь-гель синтез	4,6
Выпаривание на ротационном испарителе с последующей сушкой в микроволновой печи	5,7
Пропитка	13,9
Механическое смешивание	14,2
Соосаждение	47,8

Таким образом, получение нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ с использованием процесса азотирования из газовой фазы возможно с применением прекурсоров, полученных механическими, физическими и химическими методами. Так как прекурсоры находятся в окисленном состоянии в виде оксидов системы Ni-Mo, помимо внедрения азота в образец должен протекать процесс восстановления оксидов, что говорит о необходимости использования восстановителя при проведении процесса. Процесс проводят в атмосфере смеси H_2/N_2 или NH_3 . При использовании прекурсоров, полученных механическим смешением оксидов никеля и молибдена требуются высокие температуры, длительные выдержки и дополнительная стадия перемешивания и измельчения компонентов по мере протекания процесса, что вызвано необходимостью ускорения процессов диффузии металлов и азота в образце. При использовании физического метода получения прекурсора – лиофильной сушки – смешение металлов происходит на атомарном уровне, однако, синтез нитрида из полученных этим методом аморфных прекурсоров не даёт желаемого результата, на выходе, помимо фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, образец содержит непрореагировавшие никель- и молибденсодержащие компоненты. В качестве химических методов получения прекурсоров использовались методы химического соосаждения, золь-гель синтез, пропитка с дальнейшим пиролизом получающихся осадков. Нитриды получали из оксидных образцов, полученных этими методами. Недостатком этих методов является многостадийность процессов, направленных на получение оксидного прекурсора. Попытка уменьшения количества стадий путём использования процесса восстановления солей из раствора тетрагидридоборатом калия не привела к требуемому результату. Как и в случае получения прекурсоров методом лиофильной сушки, термообработка полученных аморфных прекурсоров приводит к образованию примесей, удаление которых требует проведения предварительной термообработки прекурсора для увеличения его кристалличности.

1.2.2 Получение нитрида из комплексных азотсодержащих прекурсоров

1.2.2.1 Получение прекурсоров химическими методами

Данная группа методов синтеза биметаллического нитрида использует комплексообразование в системе переходный металл – органический растворитель. Так, в работах [43-45] авторы использовали реакцию смеси хлоридов никеля и молибдена с этаноламином в растворе ацетонитрила. Образующийся комплекс осаждался после проведения гидролиза. Для предотвращения окисления образцов, все операции проводились в защитной атмосфере. Прекурсоры восстанавливались в медленном потоке аммиака (0,5 – 1 л/мин) при температуре 950 °С. Следует отметить, что использование аммиака при термообработке не является обязательным, так как прекурсор содержит аминогруппы, которые служат основным источником азота для конечного нитрида. Образование комплексного прекурсора в растворе также может быть использовано для нанесения покрытий на поверхность изделий погружением изделия в раствор и дальнейшей температурной обработкой.

Известно, что хлориды переходных металлов ведут себя как кислоты Льюиса с образованием аддуктов с донорами электронов, такими как гидразин и алкиламины [46]. Наличие в молекуле этаноламина двух сильных нуклеофильных центра (OH^- и NH_2) делает его хелатообразующим агентом, который замещает атомы хлора в хлоридах переходных металлов с образованием комплексного прекурсора.

Прекурсоры, полученные таким методом представляют собой агломераты, состоящие из субмикронных частиц сферической формы (рисунок 5). Такая форма частиц говорит о медленном протекании реакции гидролиза, в ходе которой образующиеся частицы успевают образовать агломераты размером более 10 мкм. Исследование прекурсора методом рентгеновской дифракции показало образование аморфной фазы. Микроструктура образца после аммонолиза показана на рисунке 5. Видно, что при восстановлении прекурсор претерпевает значительные изменения. Так, сферические частицы трансформируются в кубовидные с размером менее 0,5 мкм, при этом значительно спекаясь и образуя агломераты размером в несколько сотен микрометров. Таким образом, аммонолиз требует оптимизации, направленной на предотвращение спекания образцов. Следует отметить, что при использовании в качестве исходного комплексообразователя триэтиламина, морфология конечного нитрида не изменяется [45].

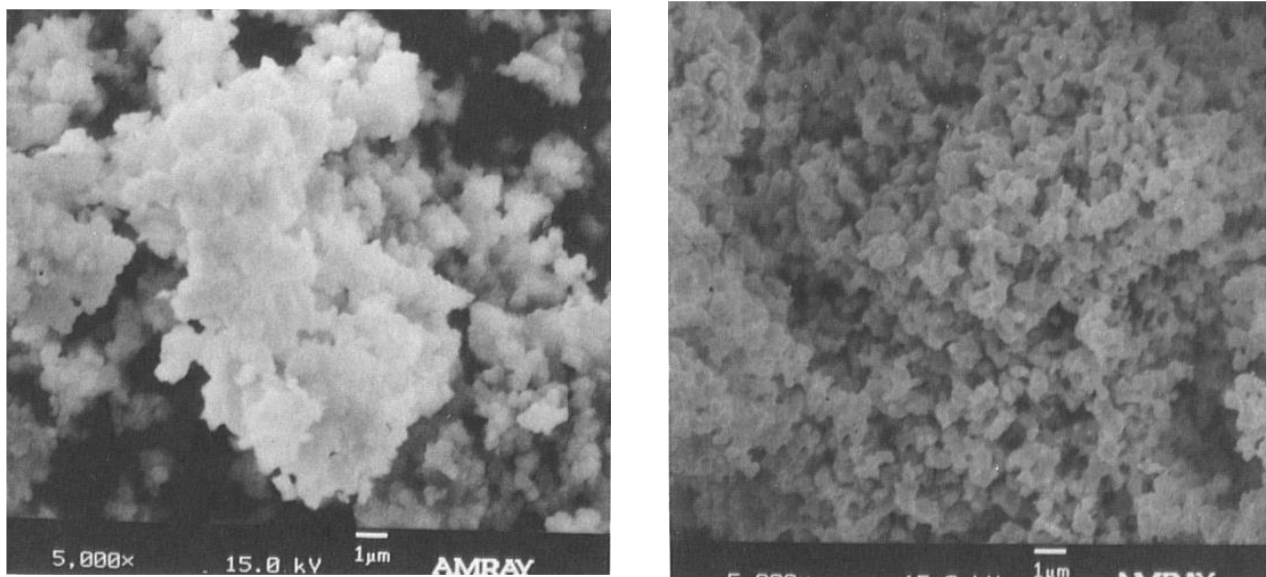


Рисунок 5 – Микрофотографии прекурсора (слева) и восстановленного образца (справа) тройного нитрида системы Ni-Mo-N [43]

Weil с соавторами [45] провели исследование изменения фазового состава при обработке комплексного прекурсора в атмосфере аммиака при различных температурах. Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 6. Видно, что нитрид $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ образуется из бинарного нитрида MoN и металлического Ni через промежуточную фазу предположительного состава $(\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})\text{MoN}_2$. Однако, авторы не приводят доказательств состава и структуры предположенной промежуточной фазы. Количественный элементный анализ методом энергодисперсионной спектроскопии показал, что соотношение Ni/Mo в образцах сохраняется близким к заданному. Согласно рентгенограммам образца $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, полученным после его хранения в течение нескольких месяцев на воздухе, параметры решётки, а также фазовый состав не изменяются, что говорит о его стабильности при воздействии кислорода и влаги при комнатной температуре.

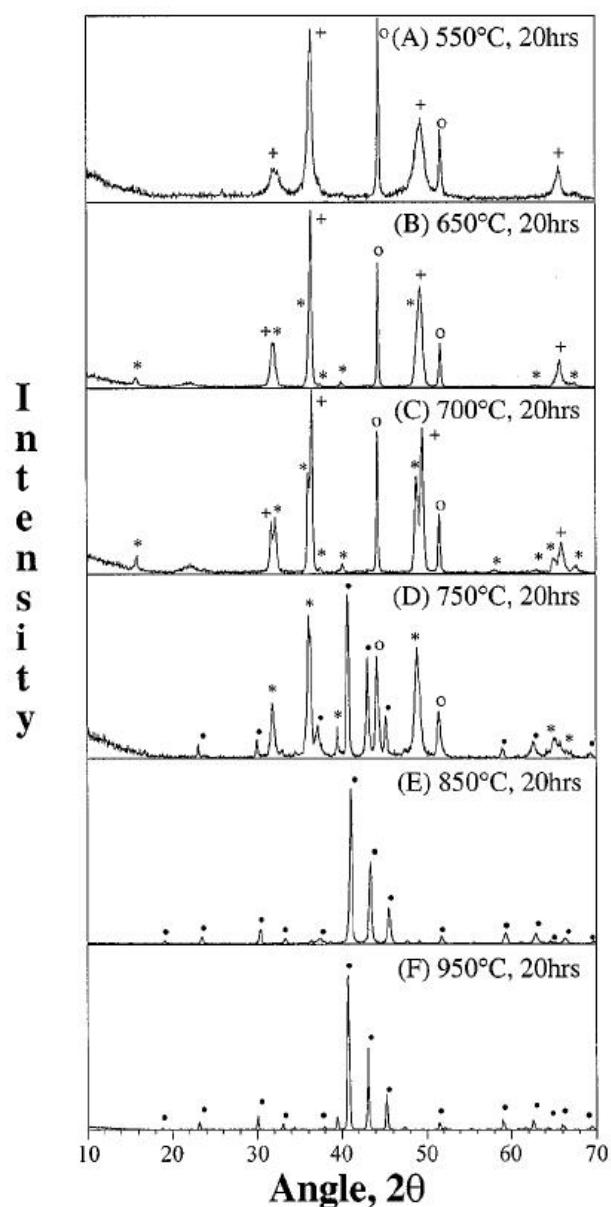


Рисунок 6 – Рентгенограммы образцов, полученных аммонолизом при (А) 550 °С, 20 ч; (В) 650 °С, 20 ч; (С) 700 °С, 20 ч; (D) 750 °С, 20 ч; (Е) 850 °С, 20 ч; (F) 950 °С, 20 ч. Пики, обозначенные «•», соответствуют фазе $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, «*» – $(\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{0,2})\text{MoN}_2$, «+» – MoN и «o» – Ni [45]

1.2.2.2 Получение прекурсоров физическими методами

Wang с соавторами показали возможность синтеза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ из прекурсора, представляющего собой комплекс неорганических солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ с гексаметиленetetрамином (ГМТ) [15]. В данной работе термообработка проводилась в инертной атмосфере аргона, а ГМТ служил как восстановителем, так и источником азота при образовании нитрида. Комплексный прекурсор получали выпариванием смеси водных растворов неорганических солей и ГМТ. Термообработку проводили при 650 °С.

Элементный анализ нитридного образца показал близкое к теоретическому значение компонентов нитрида, а также наличие порядка 0,42 вес.% углерода в виде примеси. Примесный углерод вероятно образовался в результате разложения остатков ГМТ. Наличие примеси накладывает определённые ограничения на использование данного метода получения нитрида и может отрицательно влиять на свойства продукта. Удельная поверхность получившегося образца составила 10,7 м²/г. Фазовый анализ показал, что образец в основном состоит из фазы Ni₂Mo₃N, а также имеет в составе незначительное количество примесей в виде нитрида γ -Mo₂N и металлического никеля.

Для исследования процессов фазообразования при получении нитрида данным методом были сделаны рентгенограммы промежуточных продуктов, полученных быстрым охлаждением образцов после достижения ими определённых температур (см. рисунок 7). Как и в случае изучения других систем, использующих восстановление комплексных солей, изучение было сконцентрировано только на высокотемпературных промежуточных продуктах. Из результатов рентгенографии видно, что получение нитрида происходит через образование фаз никеля и нитрида молибдена, из которых в последствии образуется нитрид Ni₂Mo₃N. Данная схема согласуется с результатами других исследователей, изучавших образование нитрида аммонолизом оксидных прекурсоров [25, 47].

Как было показано в работе [48] значительное влияние на процессы фазообразования при высокотемпературной обработке оказывают параметры синтеза прекурсора. Так авторы исследовали влияние скорости смешивания растворов солей и ГМТ, скорости выпаривания смеси растворов, а также время выдержки раствора перед выпариванием. Результаты фазового анализа полученных катализаторов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние условий синтеза прекурсоров на фазовый состав катализаторов [48]

Скорость смешивания растворов	Скорость выпаривания смеси растворов, мл/ч	Время выдержки смеси растворов, дни	Фазовый состав
Быстро	300	1	Ni ₂ Mo ₃ N; Mo ₂ C; MoO ₂
Медленно	300	1	MoO ₂ ; Ni
Быстро	300	0	Ni
Быстро	300	1	Ni ₂ Mo ₃ N; Mo ₂ C; Ni
Быстро	450	1	Ni ₃ C

Из приведённых данных видно, что образование нитридной фазы при получении катализаторов данным методом достаточно сложно контролировать. Также стоит отметить значительное загрязнение восстановленных образцов углеродом.

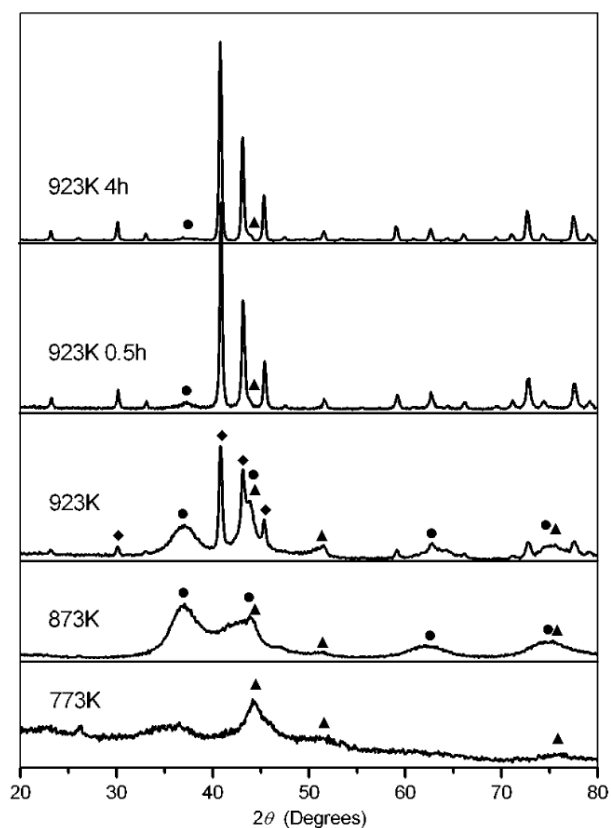


Рисунок 7 – Рентгенограммы образцов, полученных разложением ГМТ комплексов металлов при различных температурах. Треугольниками, кругами и ромбами обозначены фазы Ni , $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ и $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ соответственно [15]

Похожим способом получали нитрид в работе [49]. Отличие заключалась в том, что прекурсоры получали соосаждением из смеси растворов нитрата никеля, молибдата аммония и гексаметиленetetрамина, вместо выпаривания. Недостатком использования такой методики является неполное выпадение металлов в осадок, что приводит к трудностям в контроле соотношения металлов в конечном продукте, а также к значительным потерям металлов при синтезе. Авторы работы провели исследование влияния количества ГМТ и температуры синтеза на фазовый состав продуктов разложения. Термообработку комплексных прекурсоров проводили при различных температурах (550, 650 и 800 °C). Было показано, что при соотношении $\text{C}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ в растворе равном 32, в результате термообработки образуются нитриды $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Mo_2N , в то время как при соотношении 78 происходит образование карбидов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{C}$ и Mo_2C . Образование карбидов происходит в первую очередь из-за неполного разложения ГМТ при нагреве. При этом в условиях избытка органического комплекса в образце термодинамически более выгодно образование карбидов, чем нитридов, что подтверждается экспериментальными результатами. Удельная поверхность нитридного образца составила 14 м²/г. Однако, данные могут быть завышены в сравнении с аналогичным образцом, полученным в работе [15], из-за наличия большого количества примеси нитрида молибдена.

Таким образом, получение комплексных азотсодержащих прекурсоров для синтеза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ возможно проводить химическими и физическими методами. Основным недостатком химических методов является неполное выпадение металлов в осадок, приводящее к значительным потерям компонентов. Физические методы получения прекурсоров лишены этого недостатка, однако, использование сложных органических соединений в качестве комплексообразователя приводит к образованию наряду с нитридной фазой карбидов никеля и молибдена. Это говорит о необходимости разработки более простого по составу азотсодержащего прекурсора с низким соотношением $\text{C}/(\text{Ni} + \text{Mo})$.

1.2.3 Получение нанесённых катализаторов системы Ni-Mo-N/носитель

В отдельную группу методов получения нитридов системы Ni-Mo следует выделить методы, использующие нанесение нитридной фазы на инертную подложку. Эти методы в первую очередь направлены на получение катализаторов, в которых носитель выполняет роль структурного стабилизатора благодаря отсутствию превращений при высоких температурах, а также позволяет снизить стоимость катализатора. Главная сложность при исследовании физико-химических свойств таких систем заключается в малом содержании фазы в образце, поэтому для исследования получают нанесённые нитриды с теоретическим содержанием более 30 вес.%, предполагая при этом, что полученные результаты применимы к образцам с меньшей долей нитрида. Для синтеза образцов Ni-Mo-N/носитель используют стандартные методики приготовления нанесённых катализаторов [50].

В работах [14, 51, 52] авторы получали серию катализаторов Ni-Mo-N/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки материала носителя солями активного компонента. Водный раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по капле вливали в ёмкость с порошком оксида алюминия, после чего суспензию сушили при температуре 110 °С. Далее полученный порошок отжигали в печи при 500 °С. Полученный прекурсор $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали раствором нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по той же схеме, что и молибдатом аммония, причём приготавливали несколько образцов, различавшихся концентрацией раствора нитрата. Азотирование образцов осуществляли температурной обработкой в атмосфере аммиака. Обработку проводили при температуре 700 °С. После охлаждения образцы пассивировали в токе технического азота.

Удельная поверхность и средний размер пор образцов плавно уменьшается с 178 до 166 $\text{м}^2/\text{г}$ и 89 до 84 Å соответственно при увеличении содержания никеля, что говорит о заполнении пор оксида алюминия никелем. Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, « $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ » и металлического никеля в образцах.

В работах [30, 53] авторы наносили соли нитрата никеля и молибдата аммония на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом пропитки с различным теоретическим содержанием солей на носителе. Соотношение солей, в отличие от предыдущих работ, подбиралось соответствующей стехиометрии нитрида. Дальнейшее азотирование проводилось в потоке аммиака при температуре 900 °С. По данным рентгенофазового анализа оксидного прекурсора было выявлено содержание фаз $\beta\text{-NiMoO}_4$, MoO_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Азотированный образец состоит из фаз нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также следовых количеств фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. При этом при содержании 30 вес.% нитрида в образце, размер кристаллитов нитрида, рассчитанный по уравнению Шеррера составляет 16 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, нанесённый нитрид имеет овальную форму с размерами 15 x 21 нм. Удельная поверхность образца составила 118 м²/г. Элементный анализ образцов показал значительно большее содержание азота в сравнении с предсказанным по теории. Авторы связывают данный факт с наличием адсорбированного азота на поверхности подложки, образовавшегося в результате поверхностной диффузии с нитридной фазы.

Была предпринята попытка провести масштабирование процесса получения нанесённых $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов [54]. Разработанная установка позволяет получать до 1 кг образцов за один синтез. Для азотирования порошков использовалась смесь газов H_2/N_2 вместо аммиака, так как использование последнего приводит к образованию больших температурных градиентов из-за поглощения тепла при его разложении. При использовании газовой смеси градиент температур значительно уменьшается, однако, полностью избавиться от него не удаётся. В связи с этим было решено использовать схему азотирования порошков в кипящем слое. В данном случае разность температур между центром и краем реактора не превышала 3 °С при диаметре реактора 30 см. Катализаторы получали при температуре 700 °С. Удельная поверхность продукта составила 143,3 м²/г. Соотношение элементов в образце лишь немного отличалось от заданного.

Авторы работы [55] получали азотированные образцы системы Ni-Mo похожим способом с использованием пропитки носителя растворами никель- и молибденсодержащих солей. Однако в качестве носителя авторы использовали α модификацию оксида алюминия. Фазовый состав оксидных прекурсоров показал наличие фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 и NiMoO_4 . После азотирования фаза оксида алюминия осталась без изменения, в то время как MoO_3 и NiMoO_4 восстановились до Mo_2N и « $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ », соответственно.

Также была показана возможность получения катализатора на носителе из цеолита типа MCM41 [34]. Нанесение проводилось методом пропитки с использованием водных растворов солей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. После пропитки полученные материалы сушились и прокаливались при 500 °С. Получение нитрида проводили путём термообработки прекурсоров в токе аммиака при 650 °С. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование нитрида на подложке.

Удельная поверхность такого катализатора составляет 179,1 м²/г. Частицы нитрида равномерно распределены на подложке, имеют форму овалов с линейными размерами 10 – 40 нм.

Получение нанесённых на цеолит типа MCM41 нитридов возможно с использованием процесса разложения комплексных прекурсоров в атмосфере аргона [15]. На цеолит наносили комплексную соль из смеси растворов ГМТ, Ni(NO₃)₂ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄. Разложение проводили в атмосфере аргона при нагреве прекурсоров до 650 °С и выдержке при этой температуре. Рентгенофазовый анализ показал образование нитрида. Полученный образец состоял из овальных частиц нитрида с размером 30 – 50 нм, равномерно распределённых по поверхности носителя. Удельная поверхность образца составила 403,4 м²/г. При этом, несмотря на значительно большую удельную поверхность катализатора в сравнении с полученным методом аммонолиза, частицы нитрида получились больше. Это может быть связано с меньшей силой связи между комплексной солью и носителем по сравнению с оксидными прекурсорами.

В качестве комплексообразующих солей возможно использование ацетатов. Было показано, что нанесение солей Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₆Mo₇O₂₄ на оксид алюминия γ-Al₂O₃ из раствора, содержащего гидрат аммония, с последующим восстановлением прекурсора в водород, приводит к образованию частиц нитрида, равномерно распределённых в матрице носителя [56]. Восстановление проводили при температуре 600 °С. Удельная поверхность полученных катализаторов составила 189 м²/г. При этом тот же прекурсор, прокаленный на воздухе при 500 °С и восстановленный в потоке аммиака, обладает удельной поверхностью 153 м²/г. Таким образом, полученные данные показывают преимущество использования методов, в которых азотирование происходит при помощи азота, находящегося в твёрдой фазе прекурсора. Меньший путь диффузии азота при образовании нитрида приводит к уменьшению температуры синтеза, а значит уменьшает скорость спекания образцов.

Таким образом, нанесенные катализаторы на основе нитрида Ni₂Mo₃N получали с использованием, в основном, традиционного метода пропитки носителя металлсодержащими солями. В качестве носителей использовались γ- и α-Al₂O₃, а также цеолиты. В результате нанесения с последующим азотированием оксидных фаз из газовой фазы получают частицы с размером 10 – 20 нм. Также было показано, что нанесение возможно с использованием метода пиролиза комплексных азотсодержащих прекурсоров. Получаемые этим методом частицы нитрида имеют больший, по сравнению с азотированными из газовой фазы образцами, размер, который составляет 30 – 50 нм.

1.3 Физико-химические свойства нитрида Ni₂Mo₃N

Трёхкомпонентные нитриды – относительно мало исследованный класс материалов. Хорошо известно, что они обладают рядом важных свойств, таких как сверхпроводимость, превосходная излучательная способность, необычные магнитные свойства, а также большая твёрдость и прочность в сочетании с хорошей тепло- и электропроводностью [6]. Как следствие они все чаще привлекают внимание специалистов в области материаловедения. Также были отмечены интересные каталитические свойства, причём прослеживаются аналогии в свойствах с металлами VIII группы периодической системы элементов [8, 57] за счёт изменения электронной плотности атомов переходных металлов при взаимодействии с электронными оболочками азота. Помимо этого, была отмечена оптимальная энергия связи азота с металлическими атомами в соединениях некоторых нитридов, что делает возможным участие азота из кристаллической решётки в каталитических реакциях по механизму, схожему с механизмом Марса – ван Кревелина для оксидных фаз [13]. Благодаря этим свойствам нитриды нашли применение в различных областях техники в качестве конструкционных материалов, а также катализаторов. Несмотря на высокий потенциал использования в различных технологиях, лишь несколько сотен сложных нитридов были синтезированы к настоящему времени. Из-за сложностей, возникающих при синтезе трёхкомпонентных нитридов типа металл-металл-азот, большинство исследований сосредоточено на бинарных системах металл-азот.

В общем случае, нитриды обладают достаточно низкими температурами разложения из-за высокой энергии связи в молекуле N_2 (941 кДж/моль) [58]. Следовательно, высокотемпературные методы синтеза материалов делают возможным получение лишь ограниченного числа нитридов, а для получения широкого круга как метастабильных, так и стабильных соединений требуется привлечение низкотемпературных техник. Таким образом, разработка новых низкотемпературных методик синтеза биметаллических нитридов может значительно увеличить список доступных материалов данного класса. В настоящий момент несколько научных групп по всему миру работают над различными подходами к решению этих задач.

Большое число биметаллических нитридов переходных металлов было синтезировано путём реакции нитрида с щелочным или щелочно-земельным металлом (напр. $KTaN_2$ [59], Li_3FeN_2 [60], $NaTaN_2$ [61]). Другим подходом для получения тройных нитридов, содержащих в составе щелочноземельный элемент, является получение нитридов с использованием прекурсоров, содержащих смесь металлов. К примеру, трёхкомпонентный нитрид $LiMoN_2$ может быть синтезирован путём проведения реакции молибдата лития Li_2MoO_4 с аммиаком $NH_3(g)$ [21]. Такой подход, однако, имеет неотъемлемое ограничение, проявляющееся в случаях различной стехиометрии металлов в оксидах и нитридах и приводящее к образованию примесей в виде фазы избыточного металла [20].

1.3.1 Кристаллическая структура нитрида

Практически все известные тройные системы, состоящие из переходных металлов и азота могут быть поделены на 4 категории: (1) кубические, типа металлических перовскитов, такие как Fe_3NiN ; (2) кубические, типа η карбидов, такие как $\text{Cr}_3\text{Ta}_3\text{N}$; (3) гексагональные или ромбоэдрические слоистые структуры, как MnWN_2 ; и (4) кубические π структуры типа $\beta\text{-Mn}$, обычно имеющие стехиометрию $\text{M}_2\text{T}_3\text{N}$, где М и Т – переходные металлы.

Впервые сплавы Ni-Mo, содержащие тройной нитрид со структурой $\beta\text{-Mn}$, были исследованы Evans и др. [62]. Однако авторы работы не ставили цель определения деталей кристаллической структуры, таких как параметры решётки и длины связей [45].

На стадии начальных экспериментов по систематическому изучению биметаллических нитридов на основе Ni-Mo, их структуру считали схожей со структурой η карбидов, например, $\eta\text{-Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Однако данные предположения не подтвердились экспериментально. На основании индирования линий рентгенограммы нитридного образца был сделан вывод о том, что « $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ » представляет собой орторомбическую фазу с параметрами решётки $a = 6,635 \text{ \AA}$, $b = 6,668 \text{ \AA}$ и $c = 6,573 \text{ \AA}$ [21].

Позже было показано, что состав нитрида $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ был определён ошибочно. Alconchel с соавторами [28] приготовили серию образцов, различающихся температурой, выдержкой и скоростью охлаждения (рис. 3). Несмотря на то, что все образцы содержали примеси, различная природа примесей позволила определить пики, соответствующие на рентгенограмме нитридной фазе. В результате индирования рентгенограммы образца, полученного при 1000°C , был сделан вывод о том, что кристаллическая структура нитрида соответствует кубической сингонии с примитивной элементарной ячейкой с параметром решётки равным $6,6311(3) \text{ \AA}$. В более поздней работе этой группой учёных был получен однофазный нитрид $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Параметр решётки, определённый на этом образце, был слегка больше и составлял $6,63399(3) \text{ \AA}$ [20]. Погасания на спектре соответствуют пространственным группам P4_121 , P4_232 и P4_332 . Поиск по базе данных рентгенограмм показал, что нитриды $\text{V}_3\text{Zn}_2\text{N}$, $\text{V}_3\text{Ga}_2\text{N}$ и $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$ обладают такой же кристаллической структурой. В результате уточнения структуры по методу Ритвельда [63], было определено, что нитрид имеет структуру типа $\beta\text{-Mn}$ с пространственной группой P4_132 с атомами азота, расположенными в октаэдрических порах. Каждый атом никеля в структуре окружён тремя атомами никеля и девятью атомами молибдена, образуя кластеры $\text{Ni}[\text{Ni}_3\text{Mo}_9]$. Каждый атом молибдена, в свою очередь окружён шестью атомами никеля, шестью атомами молибдена и двумя атомами азота, образуя $\text{Mo}[\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{N}_2]$. Атомы азота, образуют $[\text{NMo}_6]$ октаэдры, в которых азот

окружён шестью атомами молибдена и которые соприкасаются углами. Похожие результаты были получены авторами работы [27]. Для определения структуры был выбран образец, полученный аммонолизом металлоорганических прекурсоров с соотношением металлов Ni:Mo равным 2:3. Использование стехиометрического соотношения металлов позволило авторам получить однофазный образец. Структура, определённая в работе, отличалась только параметром решётки, который был равен 6,6521(5) Å.

Из-за наличия противоречивых результатов относительно значений параметра решётки и базиса, авторами работы [45] были проведены всесторонние доскональные исследования кристаллической структуры нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ методами рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции. Авторами было подтверждено, что кристаллическая структура имеет симметрию, соответствующую пространственной группе $R\bar{4}_132$ с параметром решётки равным 6,6340(2) Å. Характеристики трёхкомпонентного нитрида, результаты уточнения структуры по методу Ритвельда, а также атомные параметры приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики и кристаллическая структура нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ [45]

Молярная масса, г/моль			419,21		
Кристаллическая система			Кубическая		
Пространственная группа			P4 ₁ 32		
Параметр решётки, Å			6,6340(2)		
Объём элементарной ячейки, Å ³			291,96(5)		
Число атомов на ячейку			4		
Теоретическая плотность, г/см ³			9,541		
Атомные параметры					
Атом	x	y	z	100U _{iso} , Å ²	Степень заполнения
Ni	0,0669(2)	0,0669(2)	0,0669(2)	0,422(7)	1,0(1)
Mo	¹ / ₈	0,2017(1)	0,4517(2)	0,386(9)	1,0(3)
N	³ / ₈	³ / ₈	³ / ₈	0,871(1)	1,0(1)

Кристаллическая структура изображена в виде полиэдров на рисунках 8 и 9. На рисунке 8 видно, что атомы азота располагаются в октаэдрических порах, с атомами молибдена в вершинах октаэдров, образуя ячейки NMo_6 . Октаэдры, соприкасаются друг с другом вершинами, образуя подрешётку из сетки пятиугольников, стороны каждого из которых совпадают со стороной октаэдров. При рассмотрении кристаллической решётки в направлении $[32\bar{2}]$ (рис. 8b) видно, что октаэдры образуют пятиугольник, однако стороны пятиугольника не лежат в одной плоскости (рис. 8c). Из рисунка 9 видно, что атомы никеля образуют подрешётку, в которой каждый из атомов связан с тремя соседними. Эти три атома находятся в одной плоскости, образуя равнобедренный треугольник. Однако, центральный атом лежит ниже этой плоскости на

0,4448 Å. Таким образом, подрешётки октаэдров NMo_6 и Ni образуют решётку фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (рис. 9d).

В общем случае тройные нитриды можно разделить по типам связи на две группы: ионно-ковалентные и нитриды внедрения. Нитриды с преобладающей ионной и ковалентной связями между атомами характеризуются соотношением металла к азоту близким к единице. В свою очередь, в этой группе соединений может преобладать ионная связь, с малой длиной связи Mo-N (Na_3MoN_3 или Ba_3MoN_4 [64, 65]) порядка 1,88 – 1,92 Å и ковалентная связь с большой длиной связи Mo-N (MnMoN_2 [66], LiMoN_2 [65]) порядка 2,091 – 2,120 Å. Нитриды состава $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{N}$ соответствуют нитридам внедрения из-за высокого отношения атомов металла к атомам азота [28, 45].

Длины связей металл-металл и металл-азот, найденные в $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ близки по значению к длинам связей других интерметаллидных тройных нитридов переходных металлов. Длина связи Mo-N в $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ равная 2,081(2) Å сравнима с длиной связи в $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$, 2,119(5) Å [21]. Длины связей Mo-Mo , 2,776(3) Å и 2,815(9) Å, слегка короче найденных в соединениях $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (2,901(2) Å и 3,090(5) Å [67]) и $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ (2,881(2) Å и 3,110(5) Å [21]). Длина связи Mo-N в этих нитридах значительно больше по сравнению с длиной связи в нитридах на основе щелочных и щелочно-земельных металлов. Также длина связи Mo-N в нитриде $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ больше на 6,5 % по сравнению с длиной связи W-N в слоистых нитридах CrWN_2 и FeWN_2 . Большая длина связи Mo-N говорит о её ковалентном характере. Длина связи Mo-Mo в нитриде $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ практически равна длине связи в металлическом молибдене. Это свидетельствует о металлической природе связи Mo-Mo в NMo_6 октаэдрах. Длина связи Ni-Ni также схожа с металлическим никелем, что также говорит о преобладании металлической связи в никелевой подрешётке в нитриде.

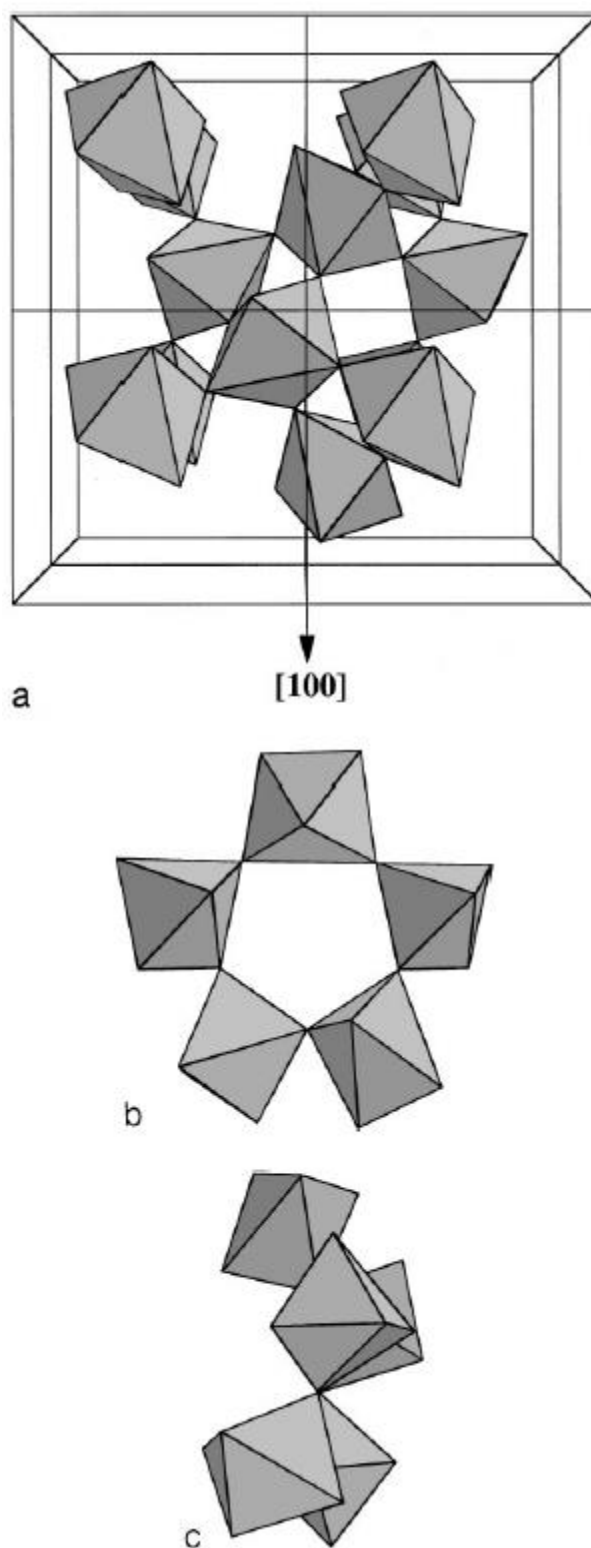


Рисунок 8 – Октаэдрические полиэдры NMo_6 , образующие сетку из пространственных пятиугольников стороны которых совпадают с одной из сторон октаэдров. (а) вид на 8 смежных элементарных ячеек вдоль направления $[00\bar{1}]$; (б) вид вдоль направления $[32\bar{2}]$; (с) вид вдоль направления $[320] [45]$

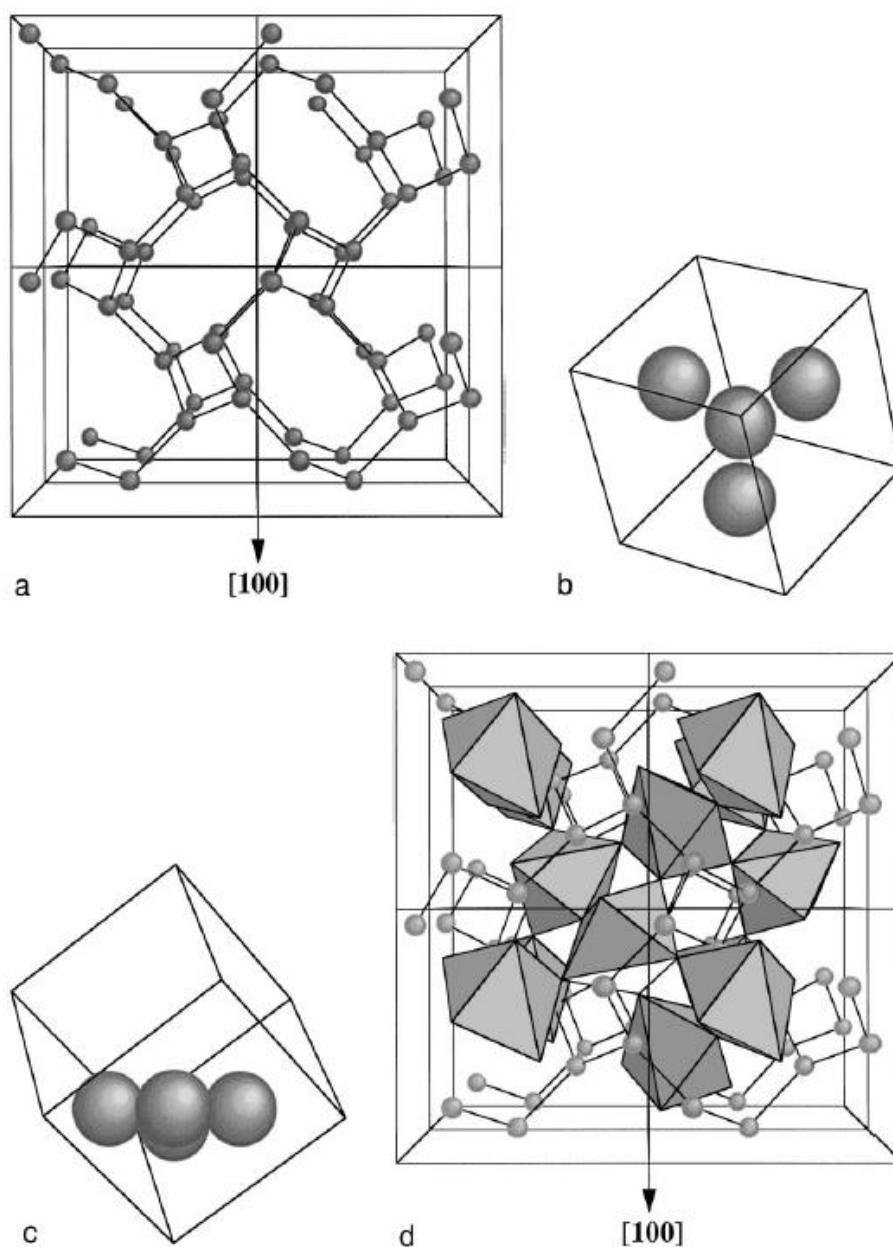
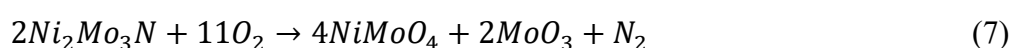


Рисунок 9 – Подрешётка из атомов Ni и общий вид решётки Ni_2Mo_3N . (a) атомы Ni; (b, c) центральный атом никеля связан с 3-мя ближайшими соседями, лежащими в одной плоскости и образующие равнобедренный треугольник; (d) общий вид решётки Ni_2Mo_3N [45]

1.3.2 Устойчивость Ni_2Mo_3N к окислению

Устойчивость к окислению нитрида Ni_2Mo_3N , содержащего примеси фаз никеля и молибдена были изучены в работах [20, 28, 45]. Было показано, что окисление начинается при 227 °С резким увеличением скорости окисления при 600 °С и заканчивается при 727 °С. Прирост массы соответствовал рассчитанному в соответствии с реакцией:



Окисленный образец состоял из фаз NiMoO_4 и MoO_3 . Низкотемпературные превращения, скорее всего, соответствовали окислению металлических примесей.

Повышение стойкости к окислению возможно при замещении части атомов азота в структуре нитрида на атомы углерода. Так, в работе [68] был синтезирован карбонитрид состава $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{C}_{0.8}\text{N}_{0.6}$, в результате чего температура начала окисления была повышена на 50 °С.

1.3.3 Механические свойства фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Изучение нитрида методом рентгеновской дифракции при различном давлении позволило рассчитать его механические характеристики [33]. Прежде всего стоит отметить высокую стабильность нитрида при воздействии давлений до 50 ГПа. Так, объём элементарной ячейки нитрида изменился на 10 %, а относительное расположение атомов в кристалле осталось неизменным, отсутствовали какие-либо фазовые превращения. На основании экспериментальных данных было получено уравнение состояния нитрида, из которого были определены механические константы. Модуль объёмной упругости был найден равным 330 ГПа, что больше чем у кубической шпинельной фазы Si_3N_4 и на 10 % меньше, чем у кубического нитрида бора [69]. Модуль сдвига и модуль Юнга для $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ составили 151,5 и 392,1 ГПа, соответственно.

1.3.4 Электрические и магнитные свойства нитрида

Исследование электрического сопротивления нитрида в интервале температур от 30 до 300 К показало, что $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ проявляет металлические свойства. Удельное электрическое сопротивление образца при комнатной температуре составило $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Ом·см [28], что на 4 порядка величины ниже, чем у тройных нитридов с преобладающей ионной/ковалентной связью [70]. Weil с соавторами провели исследование электропроводности при более низких температурах до 1,5 К [45]. В результате было показано, что при температуре 5,9 К происходит резкое падение сопротивления. Так как в образце присутствовала примесь $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, который является сверхпроводником [58], невозможно определить связано ли падение сопротивления с переходом в сверхпроводящее состояние бинарного или трёхкомпонентного нитрида.

Измерения магнитной восприимчивости $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, проведённые в работе [27] показали, что это соединение является Паули-парамагнетиком. Низкий магнитный момент (1,76 μ_B) характерен для металлов. Измерения магнитной восприимчивости до температуры 11 К, выявило переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние при температуре 14,7 К [45]. Однако, полученные данные могут быть ошибочными из-за присутствия примеси $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ в

образце. Так, авторы [17] исследовали магнитные свойства чистого $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ до температуры 5 К и показали, что нитрид является слабым Паули-парамагнетиком.

Модифицирование соединения атомами железа делает полученный четырёхкомпонентный нитрид ферромагнетиком [18]. Было показано, что атомы железа встраиваются в решётку, заменяя атомы никеля или, при избыточных концентрациях, образуя отдельную фазу парамагнитного нитрида $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$. Температура Кюри синтезированных четырёхкомпонентных нитридов состава $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{N}$ ($x = 1,8; 1,5; 1,25; 1; 0,75; 0,5$) изменялась в пределах от 15 до 180 К.

1.3.5 Каталитические свойства нитридов переходных металлов

Молибденсодержащие нитриды являются примером материалов, перспективных для применения в качестве катализаторов [71]. С тех пор как был синтезирован нитрид молибдена $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ с высокой удельной поверхностью [8], было проведено множество исследований каталитической активности этого материала в таких реакциях как гидрирование СО, синтез аммиака [72], синтез Фишера-Тропша [73, 74], а также гидродесульфуризация и денитрогидрирование [57, 75, 76]. Однако большинство исследований было сфокусировано только на бинарном нитриде. Недавно было показано, что каталитическая активность нитрида молибдена может быть улучшена добавлением переходного металла, например, ванадия. Так оксинитридная фаза на основе системы V-Mo обладает большей активностью в реакции денитрогидрирования хинолина, чем нитриды этих металлов, взятые по отдельности [28]. Также есть данные, подтверждающие большую активность трёхкомпонентного нитрида $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ в реакции гидродесульфуризации тиюфена в сравнении с бинарным нитридом молибдена [77]. Эти данные свидетельствуют об актуальности изучения каталитических свойств двойных нитридов системы Ni-Mo.

1.3.5.1 Каталитическая активность в реакции денитрогидрирования

Авторы работ [51, 52] проводили исследование азотированных катализаторов на основе системы Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным соотношением Ni:Mo в реакции денитрогидрирования пиридина. Использовалось 0,8 – 0,87 г катализатора (40/60 меш). Активность измеряли при различных температурах и общем давлении газов 3 МПа в потоке 60 мл/мин H_2 и 6 мл/ч реакционной смеси ($\text{WHSV} = 5 \text{ ч}^{-1}$), состоящей из 90 вес.% n-гексана, 8,33 вес.% циклогексана и 1,67 вес.% пиридина. Активность также сравнивалась с промышленным сульфидированным Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатором.

Было показано, что конверсия достигает 97 % на катализаторах с любым соотношением Ni:Mo при температуре выше 260 °C, однако селективность сильно зависит от температуры, достигая практически полной конверсии пиридина в не содержащие азот продукты при 300 °C. Основными продуктами реакции являлись пентан и бутан. Авторами также было найдено, что оптимальным составом при получении катализаторов является 5 вес.% NiO и 15 вес.% MoO₃ от общей массы невосстановленного прекурсора. Каталитическая активность этого образца была в 4,8 раз выше промышленного сульфидированного Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Авторы приводят механизм денитрогидрирования на сульфидированных и азотированных катализаторах, объясняя различие в активностях наличием синергизма между фазами Ni и «Ni₃Mo₃N» в нитридных образцах. Однако, авторами не было проведено работ по получению однофазного нитрида и исследованию каталитической активности этой фазы.

Каталитическая активность в реакции денитрогидрирования 0,5 вес.% 3-метилпиридина в гексане нанесённого на γ -Al₂O₃ нитрида Ni₂Mo₃N исследовалась авторами [56]. Исследование проводили при давлении 3 МПа. Авторы работы сравнивали серии нанесённых образцов, полученных с использованием аммонолиза оксидных прекурсоров, а также восстановления комплексных солей в атмосфере водорода. Было показано, что в температурном интервале 240 – 300 °C активность образцов, полученных восстановлением комплексных прекурсоров, выше. Максимальная конверсия составила 93 % при 300 °C.

1.3.5.2 Каталитическая активность Ni₂Mo₃N в реакции синтеза аммиака

В течение 20го века объёмы производства аммиака по методу Габера-Боша значительно выросли, превратив этот процесс в один из самых значимых в промышленности. Более 1 % от общего потребления энергии во всём мире в настоящее время затрачивается на производство аммиака [25]. Таким образом, усовершенствования в энергоёмкости процесса могут значительно повлиять на потребление углеводородного топлива. К настоящему времени был предпринят ряд попыток в улучшении как самого процесса Габера-Боша, так и активности промотированного катализатора на основе железа. Недавно было показано, что катализаторы на основе рутения, нанесённого на углеродную подложку, имеют большую в сравнении с промышленным катализатором активность [78]. Однако эффективность такого катализатора не обязательно говорит о его рентабельности, учитывая значительно возросшую цену. Таким образом, значительный интерес представляет разработка эффективного катализатора синтеза аммиака, не содержащего благородные металлы [25].

В работе [25] было проведено исследование каталитической активности γ -Mo₂N, Ni₂Mo₃N и Cs/Ni₂Mo₃N в реакции синтеза аммиака при температуре 400 °C и давлении 100 бар. Состав

газовой атмосферы на входе был 4,5 % NH_3 в 3:1 $\text{H}_2:\text{N}_2$. Общая скорость потока подбиралась таким образом, чтобы концентрация аммиака на выходе составляла 12 %. Активность образцов сравнивалась с промышленным промотированным железным катализатором. В таблице 4 приведены данные удельной поверхности и каталитической активности образцов. Видно, что каталитическая активность тройного нитрида значительно выше своего бинарного аналога, а при промотировании нитрида ионами цезия активность возрастает в 6,6 раз. Однако общая активность остаётся меньшей по сравнению с промышленным железным катализатором.

Таблица 4 – Удельная поверхность и каталитическая активность образцов [25]

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Каталитическая активность, $\mu\text{моль}/(\text{ч}\cdot\text{г})$
$\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$	203	1211
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	7	3231
$\text{Cs}/\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	-	21402
Fe	-	30286

При использовании азотированного образца системы Ni-Mo с соотношением Ni:Mo равным 1 авторами работы [22], каталитическая активность при 400 °C и 1 бар составила 275 $\mu\text{моль}/(\text{ч}\cdot\text{г})$. Каталитическая активность нитрида, исследованная авторами работы [23] при аналогичных условиях, составила 29 $\mu\text{моль}/(\text{г}\cdot\text{ч})$, что на порядок меньше величины, полученной предыдущими исследователями. Такое сильное различие может быть связано с различным состоянием поверхности катализатора. Условия проведения каталитических тестов различались только использованием предварительной обработки пассивированного нитрида в работе [23], в то время как в работе [79] тестирование проводилось на катализаторе, полученном в реакторе непосредственно перед синтезом. Полученные данные свидетельствуют о значительной чувствительности активной поверхности к образованию оксидного слоя. При увеличении общего давления в системе скорость синтеза аммиака для Ni-Mo-N катализаторов увеличивается [79] и при 31 бар составляет 2260 $\mu\text{моль}/(\text{ч}\cdot\text{г})$. Кажущаяся энергия активации синтеза аммиака при 400 °C и 31 бар для Ni-Mo-N катализатора составляет 12,7 ккал/моль.

Віон с соавторами показал, что наличие отклонений от стехиометрии может значительно снижать активность катализатора в реакции аммиака из-за появления металлических примесей [35]. Так активности катализаторов Ni + $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ различались на порядок. При этом наиболее активной фазой в системе является нитрид.

1.3.5.3 Каталитическая активность $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в реакции гидродесульфуризации

Каталитическая активность изучалась авторами работы [53] при атмосферном давлении и температуре 370 °С в потоке модельной газовой системы 3,2 мол.% тиафена в водороде. Перед проведением реакции была изучена устойчивость системы Ni-Mo-N/ γ -Al₂O₃ к сульфидированию. Рентгенограмма образца Ni₂Mo₃N/ γ -Al₂O₃ показала уменьшение интенсивности нитридной фазы и появление пиков, соответствующих сульфиду молибдена MoS₂. Исследование каталитической активности проводилось для серии образцов с различным содержанием нитридной фазы на носителе. Было показано, что зависимость активности от концентрации нитрида носит экстремальный характер с максимальным значением, соответствующим 25 вес.% Ni₂Mo₃N/ γ -Al₂O₃. Результаты сравнивались с активностью нанесённого нитрида молибдена, а также сульфидного Ni-Mo катализатора, используемого в промышленности. Было обнаружено, что активность нитрида молибдена значительно увеличивается при добавлении никеля, однако активность нитрида Ni-Mo в 1,3 раза ниже промышленного сульфидного катализатора.

Авторами работы [80] было показано существенное влияние состояния поверхности нитридных катализаторов на активность в реакции гидродесульфуризации тиафена. Синтез нитридов в реакторе непосредственно перед проведением измерения каталитической активности приводит к медленному сульфидированию поверхности нитрида в ходе реакции десульфуризации с образованием сульфидов молибдена и никеля. При этом происходит небольшое снижение удельной поверхности. В случае направленного сульфидирования поверхности нитридных порошков в потоке H₂S/H₂ происходит быстрое образование сульфидов и резкое снижение удельной поверхности катализаторов, в результате чего активность падает в несколько раз. При сульфидировании поверхности пассивированных нитридных образцов активность катализаторов увеличивается по сравнению с чистыми нитридами, что, вероятно, связано с увеличением дисперсности сульфидных фаз на поверхности.

1.3.5.4 Каталитическая активность тройных нитридов переходных металлов в реакции гидрирования ароматических соединений и раскрытия цикла циклических углеводородов

Данные реакции привлекают повышенный интерес исследователей из-за перспективы их применения для увеличения цетанового числа дизельного топлива. Так после трансформации полициклических ароматических соединений, содержащихся в дизеле, в полициклические алканы цетановое число увеличивается на 1 – 4 единицы. При этом, при раскрытии цикла ароматических полициклических углеводородов с получением моноциклических углеводородов или алканов возможно добиться ещё более значительного увеличения цетанового числа.

На сегодняшний день в реакциях раскрытия цикла полициклических углеводородов используются катализаторы на основе нанесённых драгоценных металлов. Реакции проводят при

высоких давлениях (6 – 10 МПа) и температурах (450 °С) [81, 82]. Wei Li с соавторами [31, 34] провели исследования каталитической активности нанесённых на различные цеолиты нитридных катализаторов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ /цеолит в реакциях гидрирования ароматических соединений и раскрытия цикла на модельной системе 10 вес.% нафтаген/40 вес.% пара-ксилол/50 вес.% декалин. Все катализаторы показали высокую активность (почти 100 % конверсии) в реакции гидрирования при 250 °С. Активность в реакции раскрытия цикла была различной для катализаторов, нанесённых на различные цеолиты, и определялась кислотностью цеолитов и размером пор нанесённого катализатора. Наилучшие результаты показали нитриды, нанесённые на h-beta, MCM41 и USY цеолиты. Конверсия для этих образцов составила более 90 % при температуре 330 °С и давлении 3 МПа. Стоит отметить, что каталитическая активность носителя и активной фазы при данных условиях реакции была близка к нулю, что говорит о наличии синергизма между этими фазами.

1.3.5.5 Каталитическая активность нитридов металлов в реакции образования водорода с использованием электролиза воды

Производство водорода с использованием расщепления молекулы воды представляет повышенный научный и практический интерес в связи с высокой экологической чистотой производимой энергии. Электрокаталитические системы, используемые для производства водорода, представляют собой нанесённые на подложку драгоценные металлы, такие как платина. Преимуществом этих систем является высокая каталитическая активность и низкая величина перенапряжения. Однако высокая цена и ограниченная распространённость этих элементов препятствуют их использованию в коммерческих продуктах. В связи с этим ведётся интенсивное исследование альтернативных материалов, каталитически активных в реакции электролиза воды. Так были исследованы халькогениды переходных металлов [83], карбиды [84], комплексные структуры [85, 86] и сплавы металлов [87, 88].

Недостатком исследованных систем были высокое значение перенапряжения, а также низкая коррозионная стойкость в среде электролита. Авторы работы [89] исследовали нитридные Ni-Mo катализаторы, нанесённые на углеродный носитель, в реакции электролитического разложения воды в 0,1M растворе HClO_4 . Катализаторы состояли из фаз $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Значение перенапряжения составило -78 мВ, что выше значения для сплавов Ni-Mo (-93 мВ). Плотность тока обмена составила 0,24 мА/см² (для Ni-Mo сплавов 0,02 мА/см²). Также авторами были проведены исследования коррозионной стойкости нитрида в растворе электролита. Было показано, что кривая поляризации остаётся неизменной после 2000 циклов изменения потенциала

с -0,3 до 0,9 В, в то время как катализаторы на основе Ni-Mo сплава теряли свою активность после аналогичного исследования.

Таким образом, нитрид $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ сочетает свойства металлов, такие как относительно высокая проводимость, и керамики, такие как высокие механические свойства. Однако, наибольший интерес представляют каталитические свойства нитрида, что обусловлено распределением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, сравнимым с металлами платиновой группы. Рядом авторов было показано, что нитрид проявляет каталитическую активность в различных реакциях, требующих активацию молекул водорода и азота, среди которых выделяются реакции синтеза аммиака, гидрирования углеводородов и денитрогидрирования. В связи с этим можно сделать вывод о высокой актуальности выбранной темы исследования.

1.4 Выводы по аналитическому обзору литературы. Обоснование цели и научно-технических задач исследования

Из анализа литературных данных видно, что традиционные методы получения нитридов переходных металлов, использующие прямое взаимодействие металлов с азотом, неприменимы к системе Ni-Mo из-за высокой энергии диссоциации молекулы азота, требующей использования высоких температур, при которых термодинамическая стабильность металлов выше стабильности соответствующих нитридов. В связи с этим внимание научных групп было сосредоточено на разработке низкотемпературных методов синтеза нитрида.

Методы получения тройных нитридов переходных металлов, используемые различными группами, удобно классифицировать в зависимости от способа внедрения азота в образец, а именно (1) из газовой фазы и (2) из твёрдой фазы азотсодержащего прекурсора.

Использование азотирования из газовой фазы имеет ряд недостатков, в основном связанных с повышенной температурой и длительным временем обработки из-за увеличенного пути диффузии азота в образец, а также с проведением синтеза в потоке аммиака с высоким расходом газа. Такая схема синтеза требует высоких энергозатрат, а также наличия оборудования, устойчивого к коррозии, что значительно увеличивает себестоимость получаемого продукта. Несмотря на приведённые недостатки, наибольшее количество работ по получению и исследованию свойств нитрида сфокусировано на использовании именно такого подхода, что в первую очередь обусловлено относительной простотой используемых прекурсоров, а также небольшим количеством параметров, влияющих на свойства конечного продукта.

Работы, использующие второй подход, основаны на комплексообразовании в системе переходный металл – органическое вещество. Была показана возможность синтеза нитридов с использованием в качестве лиганд азотсодержащие молекулы этаноламина или гексаметилентетрамина. Такая схема синтеза не требует использования аммиака, высокотемпературная обработка проводится в инертной атмосфере, а восстановление происходит за счёт продуктов разложения органических соединений. Однако, приведённый подход имеет и значительные недостатки, связанные с загрязнением конечного продукта углеродом, образующимся на поверхности нитрида в результате неполного разложения молекул органических веществ. В связи с этим представляется актуальной разработка химического метода синтеза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, сочетающего в себе достоинства приведённых подходов, таких как простота и доступность исходных компонентов, минимальное использование коррозионно-активного аммиака в совокупности с возможностью получения нитридных продуктов с развитой поверхностью и высокой степенью содержания основного компонента.

Актуальность работы также обусловлена интересными свойствами изучаемого нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, описанными в литературном обзоре. Особенно следует выделить каталитические свойства этого соединения в реакциях, требующих наличия активированных комплексов водорода или азота, таких как гидрирование углеводородов, синтез аммиака, очистка топлив от азота и серы. Одной из таких реакций является реакция разложения аммиака, которая нашла применение в металлургии для создания газовой атмосферы при химико-термической обработке поверхностей деталей, а также в энергетике и экологии при очистке продуктов газификации низкосортных углей и биомассы. Предполагается, что в будущем данная реакция может стать ключевой при использовании аммиака в качестве агента для хранения и транспортировки водорода с целью последующего его использования в топливных ячейках.

Таким образом, проведённый анализ научно-технической литературы позволил сформулировать основные задачи исследования, направленные на решение поставленных во введении целей, с учётом современного состояния исследований в области эффективных методов синтеза тройных нитридов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, которые включают:

- Исследование влияния выбора методики синтеза нитридных порошков системы Ni-Mo-N на физико-химические характеристики получаемых продуктов (фазовый состав, морфологию, удельную поверхность и др.);
- Анализ влияния параметров синтеза, а именно выбора исходных компонентов, состава и метода получения прекурсоров, на физико-химические характеристики получаемых продуктов;
- Изучение физико-химических процессов, происходящих при формировании фазового состава и морфологии получаемых материалов в системе Ni-Mo-N;

- Исследование каталитической активности синтезированных образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в модельных реакциях гидрирования, таких как метанирование диоксида углерода, разложение аммиака и деоксигенации стеариновой кислоты.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Характеристика исходных материалов, используемых при получении нитрида Ni_2Mo_3N

На основе анализ литературных данных был выбран ряд исходных материалов (прекурсоров) для осуществления работ по синтезу тройного нитрида Ni_2Mo_3N различными методами. Характеристики исходного сырья и материалов, используемых при производстве и исследовании свойств получаемых в данной работе образцов, представлены в таблице 5.

Таблица 5 –Описание исходного сырья и материалов для синтеза Ni_2Mo_3N

Наименование	ГОСТ, ТУ	Показатели	Примечание
Аммоний молибденовокислый, х. ч., $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	ГОСТ 3765-78	Бесцветные или слегка окрашенные в зеленоватый или желтоватый цвет кристаллы	Исходное сырьё для получения нитрида Ni_2Mo_3N
Никель (II) азотнокислый 6-водный, ч. д. а., $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ГОСТ 4055-78	Кристаллы изумрудно-зелёного цвета, слегка выветривающиеся в сухом и быстро расплывающиеся во влажном воздухе	Исходное сырьё для получения нитрида Ni_2Mo_3N
Никель (II) ацетат 4-водный, х. ч., $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	ТУ 6-09-02-516-91	Кристаллы голубовато-зелёного цвета	Исходное сырьё для получения нитрида Ni_2Mo_3N
Аммиак водный, х. ч., 25 % раствор NH_3	ГОСТ 3760-79	Бесцветная прозрачная жидкость с характерным острым запахом, не содержащая механических примесей	Растворитель, вещество-осадитель и исходное сырьё для получения нитрида Ni_2Mo_3N
Ацетон, ч., CH_3COCH_3	ГОСТ 2603-79	Прозрачная бесцветная, легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом, смешивающаяся в любых соотношениях с водой, спиртом и эфиром	Вещество-осадитель при получении прекурсоров для синтеза нитрида Ni_2Mo_3N
Водород газообразный, первый сорт	ГОСТ 51673-2000	Газ-восстановитель	Восстановитель при производстве образцов нитрида Ni_2Mo_3N
Азот газообразный, особой чистоты, 1-й сорт	ГОСТ 9293-74	Газ	Азотирование прекурсоров при

			получении нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$
Аргон газообразный, высокой чистоты, 99,998 %	ТУ 6-21-12- 94	Инертный газ	Газ носитель при исследовании образцов методами термогравиметрии и масс-спектрометрии отходящих газов
Гелий газообразный, высокой чистоты, 99,9999 %	ТУ 0271-001- 45905715-02	Инертный газ	Газ носитель при исследовании образцов методами термогравиметрии и масс-спектрометрии отходящих газов
Аммиак жидкий технический, марка А, 99,9 %	ГОСТ 6221- 90	Сжиженный газ	Газ для исследования каталитических характеристик получаемых образцов нитридов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$
Двуокись углерода газообразная, высший сорт, 99,8 %	ГОСТ 8050- 85	Газ	Газ для исследования каталитических характеристик получаемых образцов нитридов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

2.2 Методики исследования образцов

2.2.1 Исследование образцов методом термогравиметрии

Для выявления физико-химических превращений, происходящих в ходе синтеза нитридных образцов, а также для определения оптимальной температуры восстановления, прекурсоры исследовались методом термогравиметрии на установке SDT Q600 (TA Instruments, США). Схематическое изображение установки приведено на рисунке 10. Рабочая часть прибора состоит из микровесов с термопарами, на которые помещаются тигли с исследуемым образцом и образцом сравнения. Плечи весов помещены в печь, продуваемую потоком газа, состав которого контролируется посредством регуляторов расхода газа. Диапазон рабочих температур – от комнатной до 1500 °С.

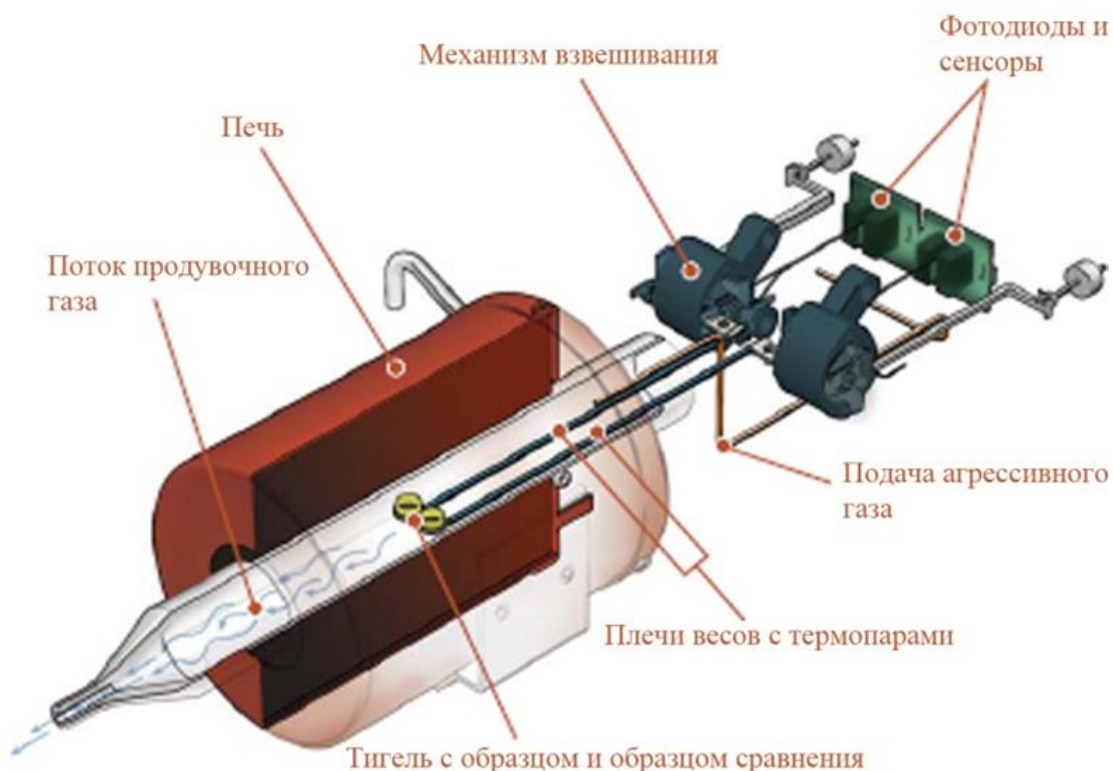


Рисунок 10 – Схематическое изображение измерительного модуля термогравиметрического анализатора SDT Q600

Образцы для исследования помещались в тигель из Al_2O_3 . Исследования проводились в контролируемой атмосфере. В случае комплексных азотсодержащих солей анализ проводился в смеси 50 % Ar / 50 % H_2 , в то время как оксидные образцы исследовались в атмосфере 80 % H_2 / 20 % N_2 . Температурный режим исследования отличался в зависимости от поставленной задачи. Для всех образцов проводился анализ в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °/мин в температурном интервале от комнатной до 800 °С. В тех случаях, когда задачей было определение фазового состава промежуточных продуктов, образцы нагревались с линейной скоростью 10 °/мин до промежуточной температуры, после чего печь охлаждалась, а поток газа переключался на технический азот с целью пассивации поверхности восстановленного образца. После пассивации в течение 1 часа образец вынимался и исследовался методом рентгеновской дифракции.

2.2.2 Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции азота

Определение величины удельной поверхности полученных образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments, США). Схематическое изображение газовой системы показано на рисунке 11.

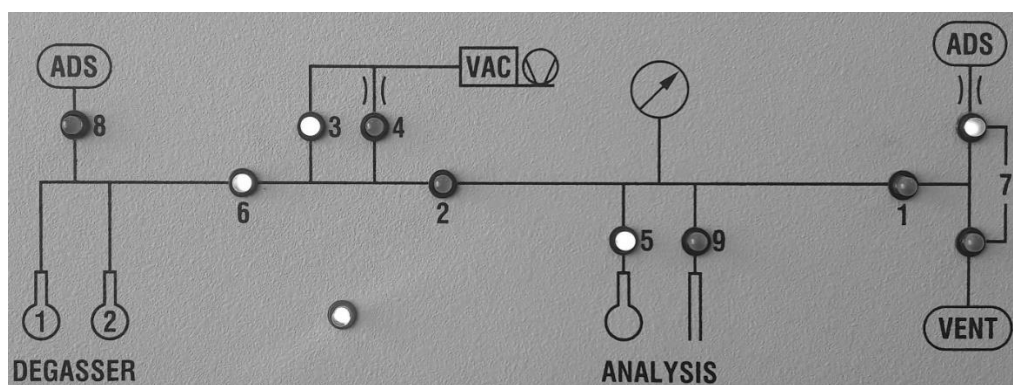


Рисунок 11 – Схема газовой системы установки NOVA 1200 для измерения удельной поверхности образцов

Газовая линия прибора подключена к баллону с азотом (ADS) и вакуумному насосу (VAC). Перед проведением анализа образцы дегазируются в станциях дегазации 1 и 2. Температура дегазации поддерживается постоянной при помощи печек. После дегазации образцы помещаются в станцию анализа 5. Ячейка с образцом погружается в сосуд Дьюара с жидким азотом, после чего производится измерение адсорбции азота при различных давлениях.

В данной работе проводилось измерение удельной поверхности восстановленных образцов. Образцы дегазировались при 80°C в течение 3 часов, после чего проводилось измерение изотермы адсорбции. Аппроксимация изотермы адсорбции проводилась по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера:

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

где W – вес газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 ;

W_m – вес монослоя адсорбированного вещества;

C – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбент/адсорбат.

Вес монослоя адсорбированного вещества можно найти из угла наклона и пересечения с осью ординат графика изотермы адсорбции, построенной в координатах $1/(W \cdot (P/P_0 - 1)) - P/P_0$, по формуле:

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (9)$$

где s – тангенс угла наклона изотермы адсорбции в спрямляющих координатах;

i – пересечение изотермы адсорбции с осью ординат в спрямляющих координатах.

Удельная поверхность образца находится по формуле:

$$S_{sp} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A_{cs}}{M \cdot w} \quad (10)$$

где N_A – число Авогадро;
 A_{cs} – площадь молекулы адсорбата;
 M – молекулярная масса адсорбата;
 w – вес образца.

2.2.3 Исследование образцов методом рентгеновской дифрактометрии

Исследования фазового состава образцов, как конечных, так и промежуточных, проводился методом рентгеновской дифракции на установке Дифрей-401 (ЗАО «Научные приборы», Россия). Дифрактометр оснащён двухосевым гониометром, включающим в себя источник рентгеновского излучения, держатель образцов и изогнутый координатно-чувствительный детектор. Фокусировка осуществляется по схеме Брегга-Брентано в диапазоне углов 2θ от 0° до 154° . Образец помещается в кювету, которая вращается во время съёмки в горизонтальной плоскости. Источник и детектор рентгеновского излучения вручную передвигаются для съёмки в требуемых диапазонов углов, при этом дифрактограмма регистрируется одновременно в интервале углов 2θ , составляющим 58° . Таким образом происходит съёмка дифрактограммы во всём интервале углов 2θ . После съёмки все полученные части дифрактограммы сшиваются в одну при помощи программного обеспечения, поставляемого с прибором.

Съёмка образцов, полученных в данной работе, проводилась с использованием источника рентгеновского излучения с анодом из Cr ($\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$). Детектор оснащён селективно поглощающим β -фильтром из Ni. Экспозиция при съёмке дифрактограмм составила 300 с/град. Обработка полученных результатов проводилась с использованием программы Match! (Crystal Impact, Германия) и баз данных PDF-2 [29] и COD [90]. Количественный фазовый анализ проводился методом корундовых чисел [91]. В общем случае интегральная интенсивность i -го пика фазы а:

$$I_{ia} = \frac{K_{ia}}{\rho_a \cdot \mu_a} \cdot X_a \quad (11)$$

где K_{ia} – коэффициент, содержащий структурный фактор, фактор повторяемости, фактор поляризации Лоренца и температурный фактор для отражения i фазы а;
 ρ_a – плотность фазы а;

μ_a – линейный коэффициент поглощения фазы а;

X_a – массовая доля фазы а.

Для двух произвольных фаз а и с, в предположении, что $\mu_a \approx \mu_c$:

$$\frac{I_a}{I_c} = K \cdot \frac{X_a}{X_c} \quad (12)$$

Таким образом, для смеси анализируемого вещества и эталона, взятых в соотношении 1:1, отношение интенсивностей линий, соответствующих максимальным интенсивностям на рентгенограммах чистых компонентов, будет величиной, характерной для данного анализируемого вещества. В качестве эталона используется корунд, а отношение $(I/I_c)_a$ называется корундовым числом. Для определения массовых долей фаз в образце, состоящем из N фаз, нужно решить систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I_1}{I_2} = \frac{(I/I_c)_1}{(I/I_c)_2} \cdot \frac{X_1}{X_2} \\ \frac{I_2}{I_3} = \frac{(I/I_c)_2}{(I/I_c)_3} \cdot \frac{X_2}{X_3} \\ \dots \\ \frac{I_{N-1}}{I_N} = \frac{(I/I_c)_{N-1}}{(I/I_c)_N} \cdot \frac{X_{N-1}}{X_N} \\ X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N = 1 \end{array} \right. \quad (13)$$

где I_N – интегральная интенсивность линии с максимальной интенсивностью фазы N.

Приведённая выше схема предполагает наличие на рентгенограмме непересекающихся линий отражений с максимальной интенсивностью для всех фаз. На практике данное условие трудновыполнимо. В данной работе учёт перекрытия линий анализируемых фаз проводился с использованием аппроксимации экспериментальной кривой функциями псевдо-Войта:

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right] \quad (14)$$

2.2.4 Исследование образцов методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа

Для изучения морфологии получаемых образцов, а также оценки размера частиц проводились исследования методом сканирующей электронной микроскопии на установках ТМ-

1000 (Hitachi, Япония), JSM-6610 (Jeol, Япония) и JSM-7600F (Jeol, Япония). Микроскоп TM-1000 использовался для грубых оценок морфологии и размера, так как он обладает наибольшим пространственным разрешением, однако, имеет возможность проведения экспресс анализа за счёт работы в неглубоком вакууме. Основная часть микрофотографий была получена на микроскопе JSM-6610, оснащённом детектором характеристического рентгеновского излучения X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания). Пространственное разрешение микроскопа составляет 2,5 нм. Ускоряющее напряжение варьировалось в зависимости от образца и, в большинстве случаев, составляло 10 кВ. Также была проведена оценка элементного состава образцов методом энергодисперсионной спектроскопии. Для этого снимались спектры характеристического рентгеновского излучения с различных участков образцов размером 160 x 160 мкм. Для восстановленных образцов результаты элементного анализа в различных участках отличались не более чем на 1 ат.%. В данной работе приведены усреднённые результаты. Для исследования деталей структуры поверхности при изучении процессов формирования морфологии нитрида, а также элементного анализа частиц образцов, анализ проводился на микроскопе JSM-7600F. За счёт наличия в микроскопе термополевого катода Шоттки удаётся добиться разрешения до 1 нм даже при высоких токах пучка электронов. Микроскоп также оснащён детектором характеристического рентгеновского излучения, что позволяет проводить анализ элементного состава образца. В данном случае, помимо измерения элементного состава образца путём усреднения результатов с различных участков большой площади, проводился точечный анализ частиц порошков. В результате анализа полученных данных и сопоставления с результатами рентгеновской дифракции были сделаны выводы о процессах формирования морфологии нитрида при его получении.

2.2.5 Исследование образцов методом ИК-Фурье спектроскопии

Для исследования природы химических связей в получаемых в ходе работы прекурсорах использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380. ИК-Фурье спектрометр Nicolet 380 предназначен для получения ИК-спектров исследуемых веществ в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹. Основные составные части спектрометра (рисунок 12): источник излучения, интерферометр, детектор, система зеркал, лазер, система обработки данных.

Источник излучения EverGloTM – глобар – представляет собой стержень из карбида кремния, и штифт Нернста, состоящий из смеси оксидов циркония, тория и иттрия. Он имеет непрерывный спектр излучения, близкий к излучению абсолютно черного тела.

В качестве детектора используются пироэлектрический детектор DTGS-ТЕС на основе дейтерированного триглицин сульфата. Он обладает высокой чувствительностью, широкой областью ИК-частот и интенсивностей, а также удобен в установке и использовании.

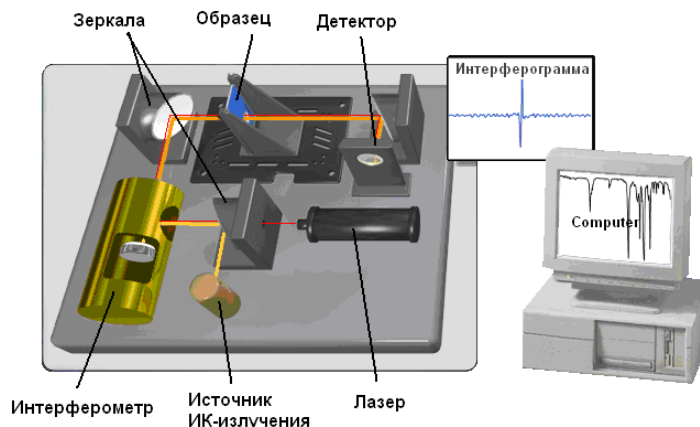


Рисунок 12 – Схема ИК-фурье спектрометра Nicolet 380

Существуют различные методы получения ИК-спектров образца. Просвечивающая ИК-спектроскопия – самый старый и наиболее непосредственный метод. Метод основан на поглощении ИК-излучения, проходящего сквозь образец. Основное требование к образцу – его относительная прозрачность для ИК-излучения.

В результате проведения анализа на ИК-Фурье спектрометре, получается пакет данных зависимостей интенсивности прошедшего излучения от волнового числа. Сначала проводится качественный анализ полученных спектров. Определение присутствия тех или иных веществ в пробе производится путём сравнения волновых чисел, на которых возникли пики поглощения, с волновыми числами эталонов в базе данных программы. Доля поглощенного излучения согласно закону Ламберта-Беера пропорциональна числу молекул на пути свободного потока:

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (15)$$

где ε – коэффициент поглощения;
 c – концентрация вещества;
 l – толщина слоя вещества;
 A – оптическая плотность;
 I – интенсивность прошедшего излучения;
 I_0 – интенсивность фона.

Таким образом, ИК-спектры содержат количественную информацию о составе образца, которая заключается в высотах соответствующих пиков. Для улучшения точности количественных расчетов и облегчения интерпретации данных необходимо обеспечить максимальное сходство условий исследования. К ним относятся: метод пробоподготовки, сходство образцов, используемых для построения градуировочных зависимостей и исследуемых образцов.

2.2.6 Исследование каталитической активности образцов

2.2.6.1 Исследование каталитической активности в реакции метанирования CO_2

Каталитические свойства образцов исследовали на проточной каталитической установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Реакцию гидрирования CO_2 проводили при температурах 350 °С, а также при 300 или 325°С. Кварцевый реактор представлял собой трубку с внутренним диаметром 10 мм, в центре которой располагался карман для термопары – трубка с внешним диаметром 4 мм. В реактор загружали катализатор (0,025-0,5 см³ фракция 0,25-0,5 мм), разбавленный 1 см³ кварца (фракция 0,5-1,0 мм). В качестве реакционной смеси использовали смесь 2.7-3.0 об.% CO_2 и 7.0-7.2 об.% H_2 в аргоне, мольное отношение H_2/CO_2 составляло ~2,6; общую скорость смеси варьировали 6.9-9.6 л/ч. Перед исследованием каталитических свойств образец восстанавливали в реакторе в потоке смеси 10 об.% H_2 в аргоне (6.9 л/ч) при 250°С в течение 30 мин. Температуру в реакторе контролировали с помощью термопары, размещенной в центре слоя катализатора.

Анализ исходной смеси и продуктов реакции проводили on-line через 30 мин после достижения заданной температуры на хроматографе Хроматек-Кристалл 5000.2. Смесь CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 разделяли с помощью колонки PorapakQ, в качестве детекторов использовали катарометр и ионизационно-пламенный детектор в сочетании с метанатором, в качестве газа-носителя – гелий. Количественный хроматографический анализ проводили по методу абсолютной калибровки. Дополнительно проводили анализ исходной смеси на водород и CO_2 в режиме off-line на хроматографе Хроматек-Кристалл с колонками NaX и Carbosive и аргонem в качестве газа-носителя.

Конверсию CO_2 и селективности по продуктам рассчитывали по формулам:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{C_{\text{вых.}}(\text{CO}_2)}{C_{\text{вых.}}(\text{CO}_2) + \sum_i n_i \cdot C_{\text{вых.}}(i)} \cdot 100\% \quad (16)$$

$$S(i) = \frac{n_i \cdot C_{\text{вых.}}(i)}{\sum_i n_i \cdot C_{\text{вых.}}(i)} \cdot 100\% \quad (17)$$

где $C_{\text{вых.}}(\text{CO}_2)$ – концентрация CO_2 на выходе из реактора, об.%;

$C_{\text{вых.}}(i)$ – концентрация i -ого продукта на выходе из реактора, об.%;

n – количество атомов углерода в молекуле продукта (под i -ым продуктом подразумеваются C_2H_6 , CO и CH_4).

Баланс по углероду рассчитывали по формуле:

$$B = \frac{\sum_i n_i \cdot C_{\text{вых.}}(i) + C_{\text{вых.}}(\text{CO}_2)}{C^0(\text{CO}_2)} \cdot 100\%, \quad (18)$$

где $C^0(\text{CO}_2)$ – концентрация CO_2 в исходной смеси, об.%.

Выход по метану рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CH}_4) = \frac{X(\text{CO}_2) \cdot S(\text{CH}_4)}{100\%}. \quad (19)$$

По данным эксперимента для малого количества катализатора при больших скоростях подачи смеси (дифференциальный режим) были рассчитаны скорости образования метана для никелевых катализаторов:

$$w = \frac{C^0(\text{CO}_2) \cdot X(\text{CO}_2) \cdot S(\text{CH}_4)}{m_{\text{кат}}} \quad (20)$$

2.2.6.2 Исследование каталитической активности в реакции разложения аммиака

Каталитическая активность в реакции разложения аммиака исследовалась на проточном каталитическом реакторе при атмосферном давлении. Для анализа около $0,1 \text{ см}^3$ катализатора фракцией $180 - 315 \text{ мкм}$ разбавлялось $0,4 \text{ см}^3$ кварца ($315 - 500 \text{ мкм}$), после чего смесь помещалась в U-образную кварцевую трубку. Перед проведением анализа каталитической активности образцы катализаторов активировались в потоке 20 мл/мин H_2 в течение 30 мин при 600°C . Температура активации была определена по результатам термогравиметрического анализа образцов в потоке водорода. После охлаждения образцов до комнатной температуры поток газа в реакторе менялся на 36 мл/мин NH_3 . Конверсия аммиака измерялась в температурном интервале от 300°C до температуры 100% конверсии. Для каждого образца проводилось 3 параллельных

измерения. Состав газовой атмосферы, выходящей из реактора определялся с использованием квадрупольного масс-спектрометра ThermoStar (Pfeiffer Vacuum, Германия), откалиброванного газовыми смесями с известным содержанием азота водорода и аммиака. Масс-спектры получали в режиме сканирования в интервале массовых чисел от 1 до 50 с выдержкой 1 с/а.е.м после выдержки катализатора в течение 30 мин при каждой температуре реакции. Полученные спектры сопоставлялись с калибровочными кривыми, после чего находили состав газовой смеси интерполяцией значений ионного тока, полученных в эксперименте.

2.2.6.3 Исследование каталитической активности в реакции деоксигенации стеариновой кислоты

Исследования каталитической активности нитридных катализаторов в реакции деоксигенации стеариновой кислоты проводились в 50 мл автоклаве, оснащённом электрической мешалкой. Для эксперимента порядка 0,5 г катализатора загружали в автоклав, после чего проводили активирование поверхности образца. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода 30 – 50 мл/мин при температуре 350 °С, давлении 10 атм в течение 3 часов. После восстановления верхнюю часть реактора промывали ацетоном для удаления влаги, образовавшейся при восстановлении катализатора. После активации в реактор загружали растворитель (6 г додекана) и 2 г стеариновой кислоты. Опыты по тестированию проводили в нестационарном режиме в течение 2 часов при температуре 350 °С, начальном давлении водорода 15 атм, при перемешивании 1000 об/мин. Нагрев реактора производился при помощи печи электрического сопротивления. После проведения процесса реактор охлаждался, а продукты анализировались методом хроматографии.

Таким образом, выбранный комплекс методик исследования характеристик и функциональных свойств позволяет получать достоверные данные для дальнейшего анализа и выявления закономерностей формирования фазового, элементного состава и морфологических характеристик получаемых образцов.

3 Экспериментальная часть

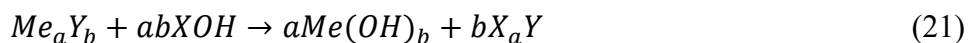
Как было отмечено в результате анализа литературных данных существует 2 основных подхода при получении нитрида Ni_2Mo_3N : с внедрением азота из газовой фазы и путём разложения комплексных азотсодержащих прекурсоров. При использовании первого подхода требуются высокие температуры и длительные выдержки, связанные с низкой диффузионной подвижностью атомов и приводящие к повышению стоимости конечного продукта. Использование второго подхода позволяет снизить температуру синтеза нитрида, однако, использование органических азотсодержащих лиганд с большим соотношением атомов C/N приводит к загрязнению конечного продукта углеродом и образованию преимущественно карбидных фаз. В связи с этим требуется разработка метода получения нитрида Ni_2Mo_3N с использованием более простых азотсодержащих прекурсоров, использование которых не будет приводить к образованию карбидов.

Экспериментальные образцы, содержащие фазу тройного нитрида Ni_2Mo_3N , в данной работе получались с использованием подходов, включающих как азотирование прекурсоров из газовой фазы в атмосфере 20 % N_2 / 80 % H_2 , так и синтез нитридов химическим методом с использованием восстановления азотсодержащих комплексных прекурсоров. В свою очередь прекурсоры получали с применением физических и химических методов.

3.1 Получение образцов нитрида Ni_2Mo_3N из комплексных азотсодержащих прекурсоров

3.1.1 Получение прекурсоров Ni_2Mo_3N химическими методами

Одним из наиболее широко используемых методов получения порошковых материалов с использованием химических реакций является метод осаждения из растворов солей. Данный метод зарекомендовал себя благодаря простоте аппаратного оформления, экономичности, возможности регулирования свойств конечных порошков в ходе их получения, возможностью получения двойных и тройных композиций с равномерным распределением компонентов, высокой чистотой конечного продукта [16]. Путём регулирования pH и температуры раствора возможно создание оптимальных условий осаждения для получения материалов с заданными свойствами. В общем виде процесс получения сводится к осаждению гидроксида металла по реакции:



После осаждения полученный осадок отмывают от остаточных солей, после чего высушивают, прокаливают и, в случае синтеза порошков металлов, восстанавливают. Для получения более сложных многокомпонентных систем осаждение проводится из смеси водных растворов солей соответствующих компонентов. Двухкомпонентные гидроксидные композиции системы Ni-Mo получают с использованием хлоридов или нитратов никеля, молибденовой кислоты, а также щёлочи [92]. При этом после восстановления получают нанопорошки твёрдых растворов на основе никеля с содержанием молибдена до 23 вес.% с размером кристаллитов в пределах от 14 до 67 нм.

Для получения нитридных порошков данная схема требует модификации. Основным требованием к процессу является то, что в качестве продукта осаждения должны получаться азотсодержащие соединения, которые при восстановлении будут служить источником азота для нитрида. В качестве таких соединений могут выступать различные комплексные соединения никеля и молибдена с аммиаком. Среди комплексных соединений в системе никель-молибден-аммиак были синтезированы соли составов $\text{Ni}_4\text{Mo}_5\text{O}_{20}(\text{NH}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4$ [93, 94], $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [95, 96] и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4$ [97].

Осадок аммоний-триамин-тетраникель-пентамолибдата может быть получен путём реакции аммиаката никеля с гептамолибдатом аммония в растворе при температуре 80 – 90 °C [93]. Полученный осадок зелёного цвета характеризуется низкой температурой восстановления, составляющей около 270 °C. При восстановлении при данной температуре продукт состоит из интерметаллида Ni_4Mo и оксида молибдена. Очевидно, что для металлизации молибдена требуются более высокие температуры восстановления.

Двухфазные образцы комплексных солей никеля и молибдена, состоящие из $\text{NH}_4(\text{NiMoO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Ni}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены путём реакции нитрата никеля с гептамолибдатом аммония в растворах при температуре 85 – 95 °C в кислотной среде при pH в интервале от 4,4 до 5,6. Контроль pH среды осуществляется добавлением в систему азотной кислоты [95].

Как можно видеть из приведённых составов, соотношение Ni/Mo в известных комплексных соединениях отличается от требуемого для получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. В связи с этим разрабатываемым методом синтеза прекурсоров химическим осаждением невозможно получить однофазный прекурсор, отвечающий по составу требованию равенства соотношения $\text{Ni}/\text{Mo} = 2/3$. Получаемые прекурсоры должны содержать несколько фаз, общий состав которых должен содержать нужные количества ионов металлов. Однако, так как химические превращения, проходящие при синтезе комплексных соединений, не известны, требуется проведение анализа влияния соотношения металлов в исходном растворе на элементный состав получающихся продуктов синтеза.

Как видно из приведённого анализа методов получения комплексных прекурсоров, все они используют для синтеза повышенные температуры. Это требует дополнительных энергозатрат и привлечения соответствующего оборудования. Данные затраты возможно избежать, используя закономерности комплексообразования в системах металл-аммиак. Так, известно, что при добавлении к водным растворам солей переходных металлов малых количеств аммиака происходит частичное замещение гидроксид ионов в сольватированной оболочке ионов металла лигандами аммиака. Это приводит к выпадению в осадок гидроксоаминных комплексов [98, 99]. Предварительные исследования, проведённые в данной работе, показали, что выпадение осадка происходит при $\text{pH} = 8$. Из-за отсутствия в литературе данных по химическим реакциям образования комплексных соединений в водных растворах никель и молибденсодержащих солей с аммиаком, следует провести исследование влияния исходного соотношения Ni/Mo на содержание этих металлов в образующемся осадке. Таким образом, получение образцов нитридных порошков с использованием для синтеза прекурсоров метода химического осаждения проводили согласно схеме, представленной на рисунке 13.

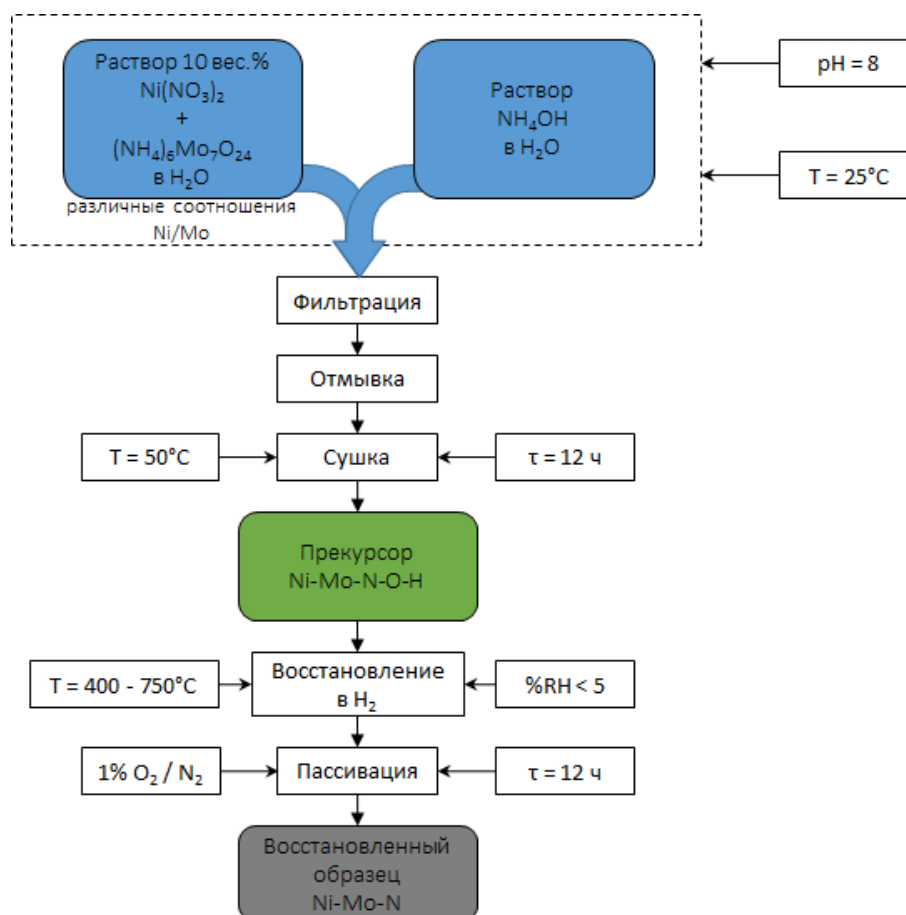


Рисунок 13 – Схема получения образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ с использованием для синтеза прекурсоров метода химического осаждения

Для получения прекурсоров в качестве осадителя использовался водный раствор аммиака. Были приготовлены несколько смесей водных растворов солей нитрата никеля и молибдата аммония с концентрациями 10 вес.%, отличающиеся соотношением Ni:Mo. К полученным растворам при комнатной температуре при постоянном перемешивании добавлялся раствор аммиака при постоянном контроле pH равном 8. Получившийся осадок фильтровался с использованием воронки Бюхнера, после чего промывался дистиллированной водой. Стоит отметить, что маточный раствор имел синюю окраску при использовании любого соотношения металлов, что говорит о неполном выпадении прекурсора. Осадок после отмывки сушился при температуре 50 °C в сушильном шкафу в течение 12 ч.

Прекурсоры, полученные таким образом восстанавливались в трубчатой печи в токе водорода. Водород перед подачей в печь пропусклся через колонну с силикагелем для удаления остаточной влаги. Температура в печи повышалась в линейном режиме со скоростью 5 °C/мин до температуры синтеза, которую определяли по результатам термогравиметрии. При температуре синтеза образец выдерживался до уменьшения влажности отходящих газов ниже 5 %. После окончания высокотемпературной выдержки образец охлаждался в токе водорода до комнатной температуры, после чего пассивировался в токе технического азота в течение 12 ч.

3.1.2 Получение прекурсоров физическими методами

Одним из недостатков использования метода химического соосаждения для получения комплексных прекурсоров является сложность контроля соотношения металлов в конечном продукте, играющего определяющую роль при получении порошка нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. В связи с этим в данной работе были проделаны эксперименты по получению прекурсоров с использованием физических методов, а именно, методов изотермической кристаллизации и высаливания. В данных методах количество солей никеля и молибдена выбиралось для достижения равенства $\text{Ni}/\text{Mo} = 2/3$.

При изотермической кристаллизации комплексную соль получают за счёт удаления растворителя при постоянной температуре. В данном случае исходным состоянием системы является смесь растворов солей металлов. Так как получаемый прекурсор должен содержать возможно большее количество азота, за счёт которого будет образовываться нитрид, синтез следует проводить с использованием процессов комплексообразования между ионами металлов и аммиаком. Как упоминалось ранее, при добавлении к смеси растворов никель и молибденсодержащих солей небольшого количества аммиака происходит частичное замещения гидроксид ионов лигандами аммиака и выпадение осадка. При дальнейшем увеличении концентрации аммиака в растворе процесс замещения продолжается, а в результате образуется

растворимый в воде аминокомплекс металлов. Таким образом, избыток аммиака способствует стабилизации раствора, что позволяет получать комплексный прекурсор выпариванием.

Процесс высаливания основан на добавлении к раствору вещества, понижающего растворимость выделяемой соли, что приводит к пересыщению раствора и кристаллизации [100]. При этом введение органических растворителей способствует увеличению эффективности процесса, обеспечивая высокую степень извлечения соли и возможность получения продукта в чистом виде. В связи с этим в качестве добавки в данной работе использовался ацетон. Ещё одним преимуществом использования органического растворителя является его низкая температура кипения, что позволяет снизить время сушки получаемого осадка. Как и в случае получения прекурсора выпариванием, кристаллизация проводилась из смеси водных растворов никель и молибденсодержащих солей с раствором аммиака, что позволяет получать комплексную азотсодержащую соль.

В ходе анализа литературных данных по получению нитридов переходных металлов методом пиролиза комплексных прекурсоров было отмечено влияние выбора исходных солей на состав конечного продукта. Так в работе [49] было исследовано влияние выбора исходных солей на состав и свойства образцов системы Co-Mo. Образцы были получены разложением гексаметилентетраминовых комплексов металлов в инертной атмосфере. Было показано, что использование нитрата кобальта приводило к получению тройных карбидов, в то время как при использовании ацетилацетонатов конечный продукт состоял из нитридов и карбонитридов. В связи с этим, в данной работе также были проведены исследования влияния выбора исходной никельсодержащей соли на состав и свойства конечного продукта. Образцы, получаемые с использованием физических методов получения прекурсоров, синтезировали согласно схемам, изображённым на рисунках 14 и 15.

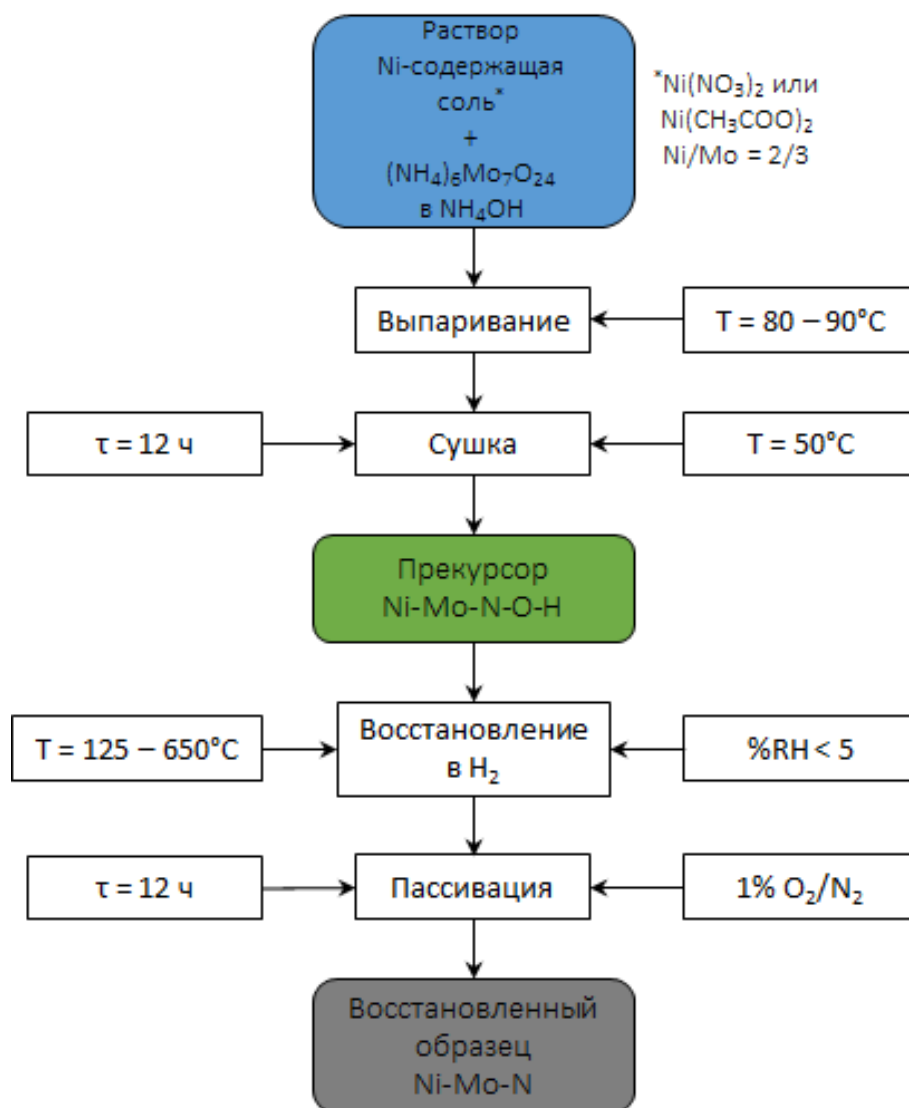


Рисунок 14 – Схема получения образцов нитрида Ni₂Mo₃N с использованием для синтеза прекурсоров метода изотермической кристаллизации

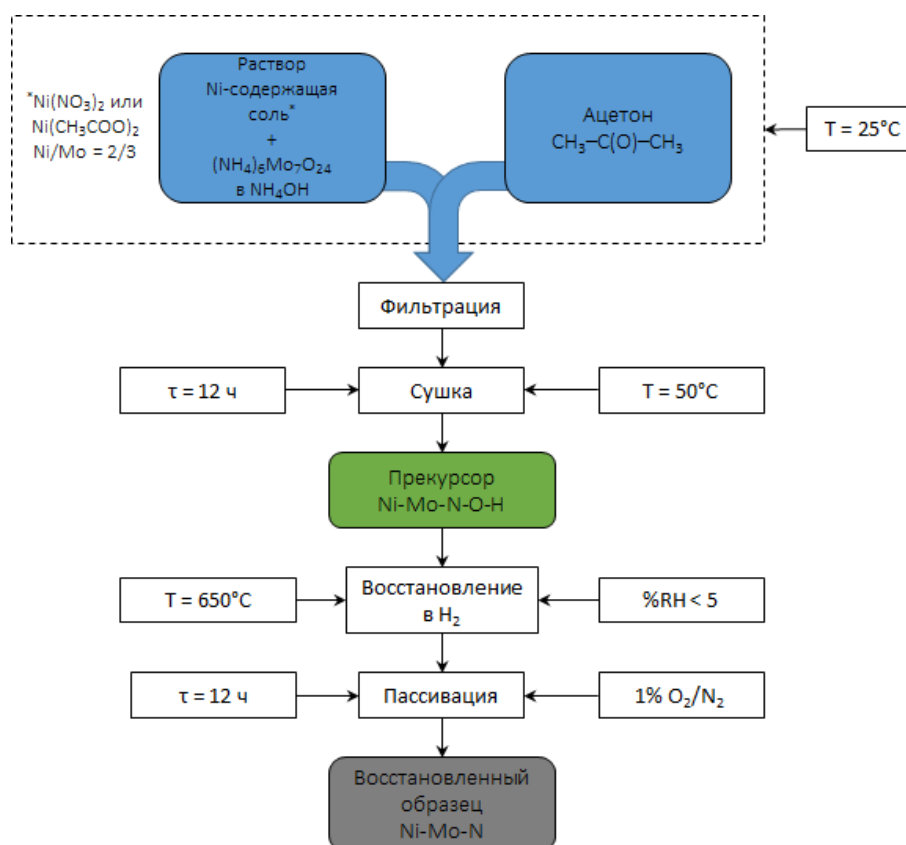


Рисунок 15 – Схема получения образцов нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ с использованием для синтеза прекурсоров метода высаливания

При использовании метода изотермической кристаллизации прекурсоры получались выпариванием смеси растворов солей никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и молибдена $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор 5 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или 0,6 моль/л $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ смешивался с 0,27 М раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в аммиачной воде. Смеси растворов приготавливались для получения соотношения $\text{Ni}/\text{Mo} = 2/3$. Растворы выпаривались при температуре 80 – 90 °С до образования пастообразной массы, которая досушивалась в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 12 ч.

При использовании метода высаливания были приготовлены две смеси растворов с соотношением $\text{Ni}:\text{Mo}$ равным 2:3, различающиеся никельсодержащей солью. Соотношения компонентов, концентрации растворов, а также исходные соли были такими же, как и в случае получения прекурсоров с использованием метода изотермической кристаллизации. Затем в раствор при комнатной температуре и интенсивном перемешивании добавлялся ацетон до изменения цвета маточного раствора на прозрачный. Полученный осадок фильтровался и сушился при температуре 50 °С в сушильном шкафу в течение 12 ч.

Условия высокотемпературной обработки прекурсоров были такими же, как и в случае получения их химическими методами.

3.2 Получение образцов нитрида Ni_2Mo_3N внедрением азота из газовой фазы

Для сравнения эффективности методик получения нитрида Ni_2Mo_3N , основанных на разложении азотсодержащих комплексных солей, в данной работе образцы также получали с использованием более традиционного метода азотирования оксидных Ni-Mo прекурсоров. В основе данного метода лежит процесс восстановления оксидов в присутствии азота. Образцы по данному методу получали в соответствии со схемой, представленной на рисунке 16.

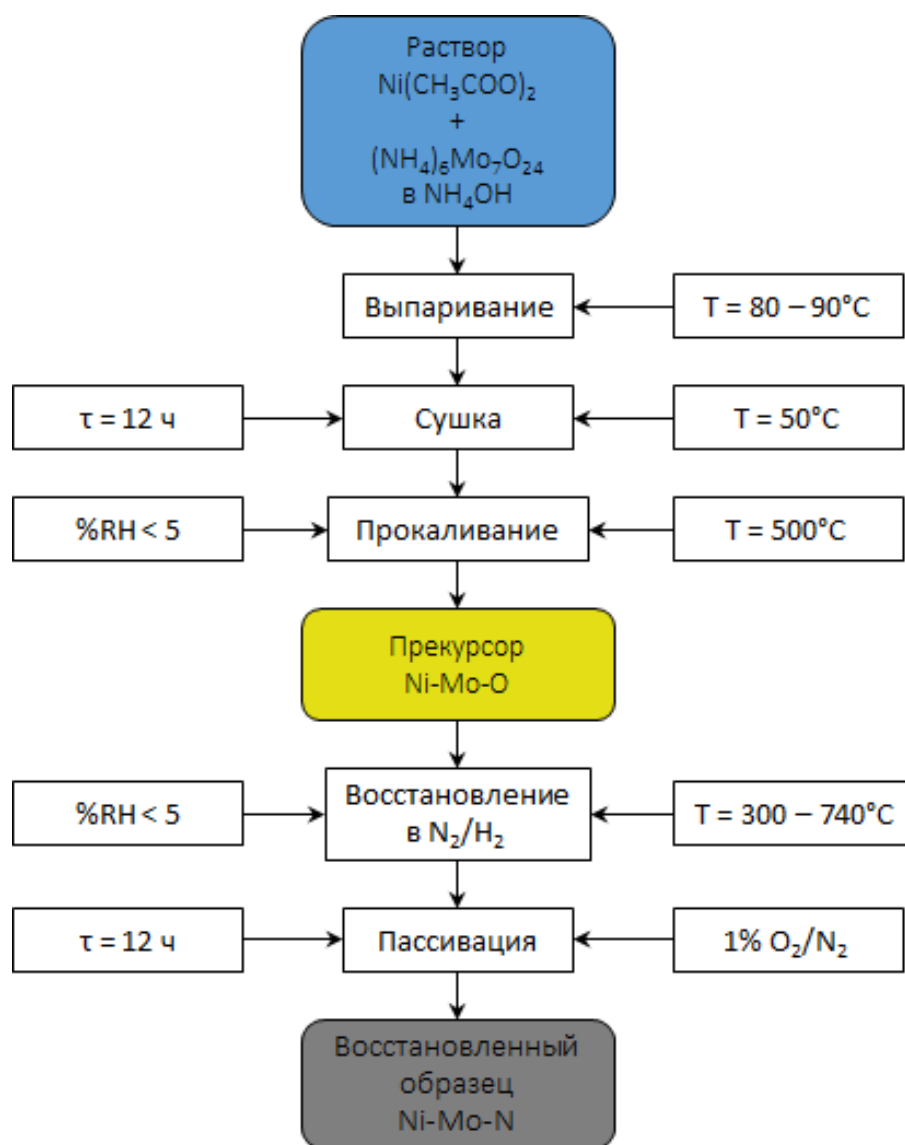


Рисунок 16 – Схема получения образцов нитрида Ni_2Mo_3N восстановлением оксидных прекурсоров в присутствии азота

Прекурсоры для данного метода получались с использованием химического метода, в частности, синтеза комплексной соли выпариванием смеси растворов металлосодержащих солей

с последующим пиролизом соли на воздухе. Прокаливание проводилось в трубчатой печи в токе предварительно осушенного воздуха при 500 °С до влажности отходящих газов менее 5 %.

Так как прекурсоры, полученные таким способом, представляют собой простую смесь оксидов, данная система использовалась в работе в качестве модельной для изучения физико-химических превращений, происходящих при получении нитридов. Нитриды получали в трубчатой печи в атмосфере 80 % H₂ / 20 % N₂. Печь нагревали до заданной температуры в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин, после чего образец охлаждали и пассивировали.

4 Результаты и их обсуждение

4.1 Влияние соотношения металлов в исходных растворах на свойства нитридных образцов, полученных с использованием метода химического осаждения

При получении прекурсоров методом соосаждения из водных растворов солей с использованием 25 %-го раствора аммиака в качестве осадителя было отмечено, что маточный раствор после фильтрации осадка имеет синюю окраску, что говорит о неполном протекании реакции. Синий цвет раствора характерен для комплексных соединений никеля с аммиаком [101]. В связи с этим было исследовано влияние соотношения металлов в исходных растворах на выход нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ при получении прекурсоров данным методом.

На рисунках 17, 18 приведены результаты рентгеновской дифракции прекурсоров, полученных методом химического осаждения. Из-за сложности состава получающихся прекурсоров достоверный фазовый анализ затруднён. Вероятнее всего образцы, полученные с использованием соотношений Ni/Mo равных 13/87 и 37/63, состоят из фаз $(\text{NH}_4)_4(\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{H}\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$. При использовании в качестве заданных соотношений Ni/Mo, равных 58/42 и 77/23, в осадок выпадают аморфные порошки. Стоит обратить внимание на сходство кривых, полученных для образцов с соотношениями 13/87 и 37/63, а также 58/42 и 77/23. Вероятнее всего при химическом осаждении в системе Ni-Mo при использовании различных соотношений Ni/Mo образуются два вида комплексных солей.

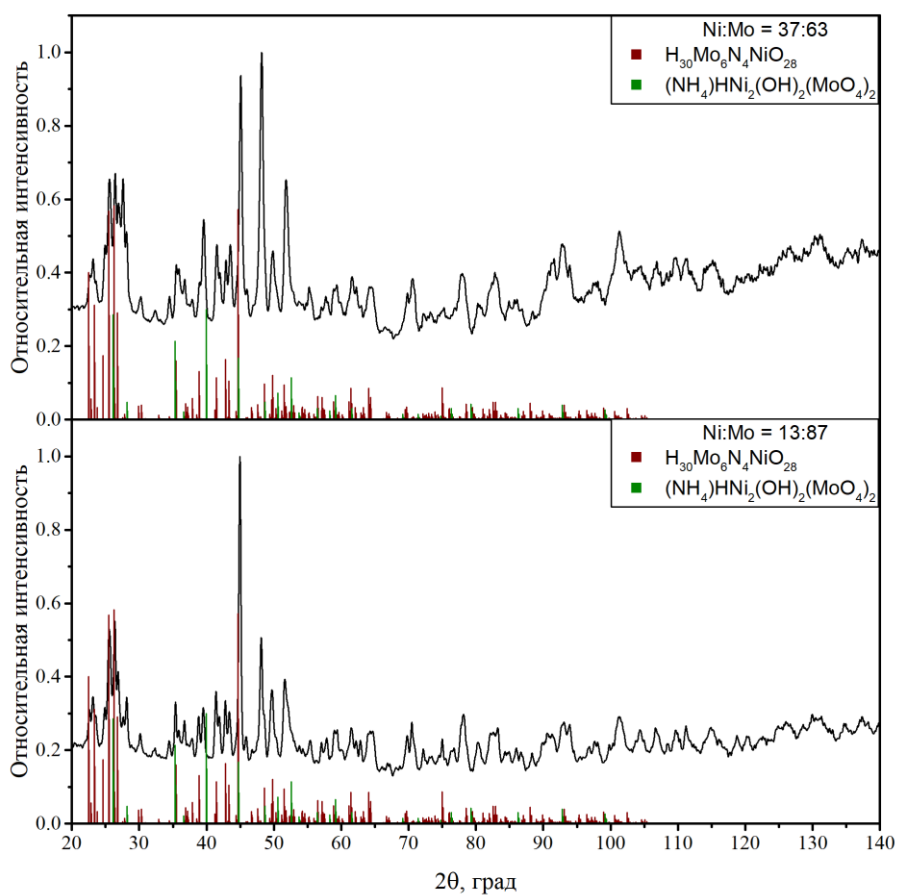


Рисунок 17 – Рентгенограмма образца прекурсора, полученного химическим осаждением, с заданным соотношением Ni/Mo = 13/87 и Ni/Mo = 37/63

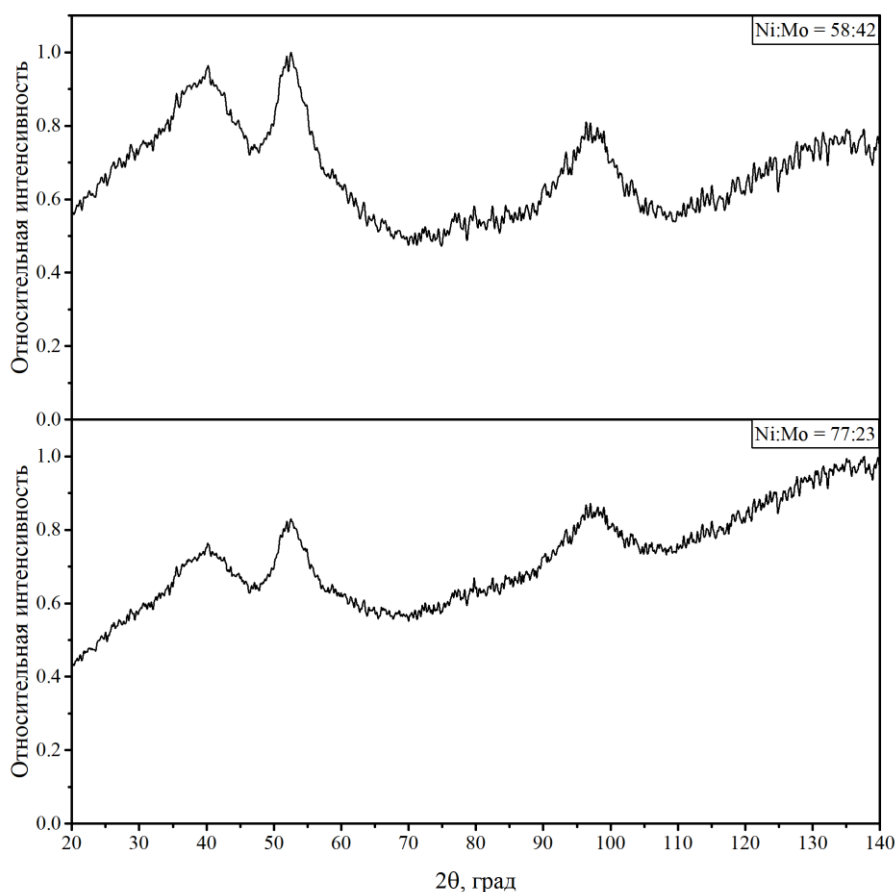


Рисунок 18 – Рентгенограмма образца прекурсора, полученного химическим осаждением, с заданным соотношением Ni/Mo = 58/42 и Ni/Mo = 77/23

На рисунках 19, 20 приведены результаты термогравиметрического анализа осадков, полученных соосаждением из растворов с отношением Ni:Mo равным 13:87, 37:63, 58:42 и 77:23. Стоит обратить внимание на сходство кривых, полученных для образцов с соотношением Ni:Mo 13:87 с 37:63 (рис. 19) и 58:42 с 77:23 (рис. 20). Кривые имеют одинаковое количество пиков и отличаются только скоростями превращений. Это говорит об одинаковой природе прекурсоров, получаемых при осаждении этих образцов. Это хорошо согласуется с результатами рентгеновской дифракции, а также подтверждается результатами рентгенофлуоресцентного анализа, дающего одинаковые соотношения Ni:Mo для данных пар образцов (табл. 6). Таким образом, для дальнейшего исследования методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции и сканирующей электронной микроскопии были выбраны образцы с соотношениями Ni:Mo равными 13:87 и 58:42 соответственно.

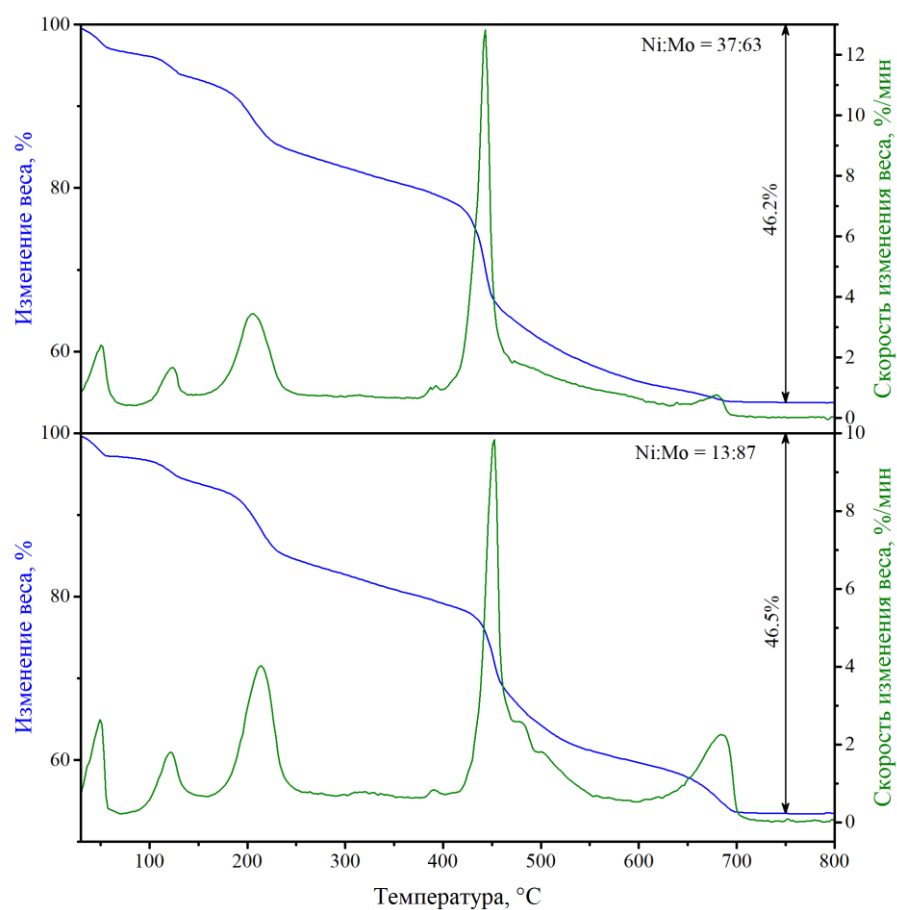


Рисунок 19 – Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного соосаждением с использованием NH_4OH из растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 13:87 и 37:63, в атмосфере водорода с линейным нагревом со скоростью 10 °C/мин

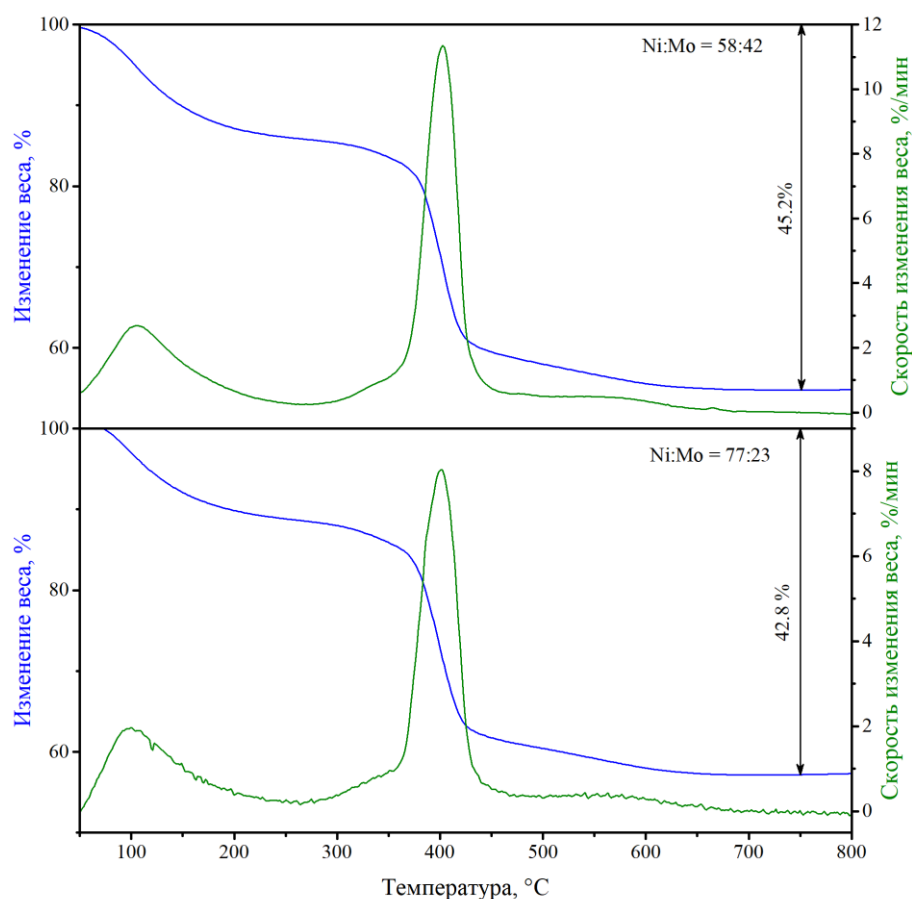


Рисунок 20 – Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного соосаждением с использованием NH_4OH из растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 58:42 и 77:23, в атмосфере водорода с линейным нагревом со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

На рисунках 21 и 22 приведены рентгенограммы образцов с соотношением Ni:Mo 13:87 и 58:42, восстановленных при различных температурах, а в таблице 6 приведены результаты количественного фазового и элементного анализа, а также данные определения удельной поверхности образцов. Образцы восстанавливались при температурах около $450\text{ }^\circ\text{C}$ и $750\text{ }^\circ\text{C}$. Из рентгенограмм видно, что нитридная фаза получается в обоих случаях при высокотемпературной обработке прекурсора, однако, образцы также содержат другие фазы системы Ni-Mo. Стоит отметить, что на рентгенограммах образцов, полученных при более низких температурах, присутствуют только оксидные фазы молибдена и никеля, а также фаза металлического никеля. Отсутствие на рентгенограммах азот содержащих фаз может быть обусловлено малым количеством этих фаз, а также образованием промежуточных оксинитридных фаз со схожей оксидам структурой и наложением линий от различных фаз.

Таблица 6 – Фазовый и элементный состав, удельная поверхность образцов, полученных соосаждением с использованием NH_4OH из растворов солей с различным соотношением Ni:Mo с последующим восстановлением в водороде

Ni:Mo (теория)	Ni:Mo (рентгенофлуоресцентный анализ)	Температура восстановления, °C	Фазовый состав, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г
13:87	15:85	475	92 % MoO_2 8 % Ni	15,9
		750	68 % Mo 32 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	4,2
37:63	15:85	-	-	-
58:42	62:38	400	56 % Ni 23 % NiO 21 % MoO_3	15,0
		725	54 % Ni_4Mo 41 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 5 % NiMo	5,1
77:23	62:38	-	-	-

Из таблицы 6 видно, что максимальный выход нитридной фазы получается у образца с заданным содержанием никеля 58 ат. %, восстановленном при температуре 725 °C, и составляет 41 вес. %. Также при увеличении температуры обработки наблюдается значительное уменьшение удельной поверхности. Значительные различия в элементном составе образцов вероятнее всего связаны с образованием растворимых комплексных соединений металлов с аммиаком, остающихся в растворе после соосаждения. Таким образом, низкий выход нитридной фазы, а также большое количество металлов, остающихся в растворе, не позволяет использовать этот метод для производства катализаторов.

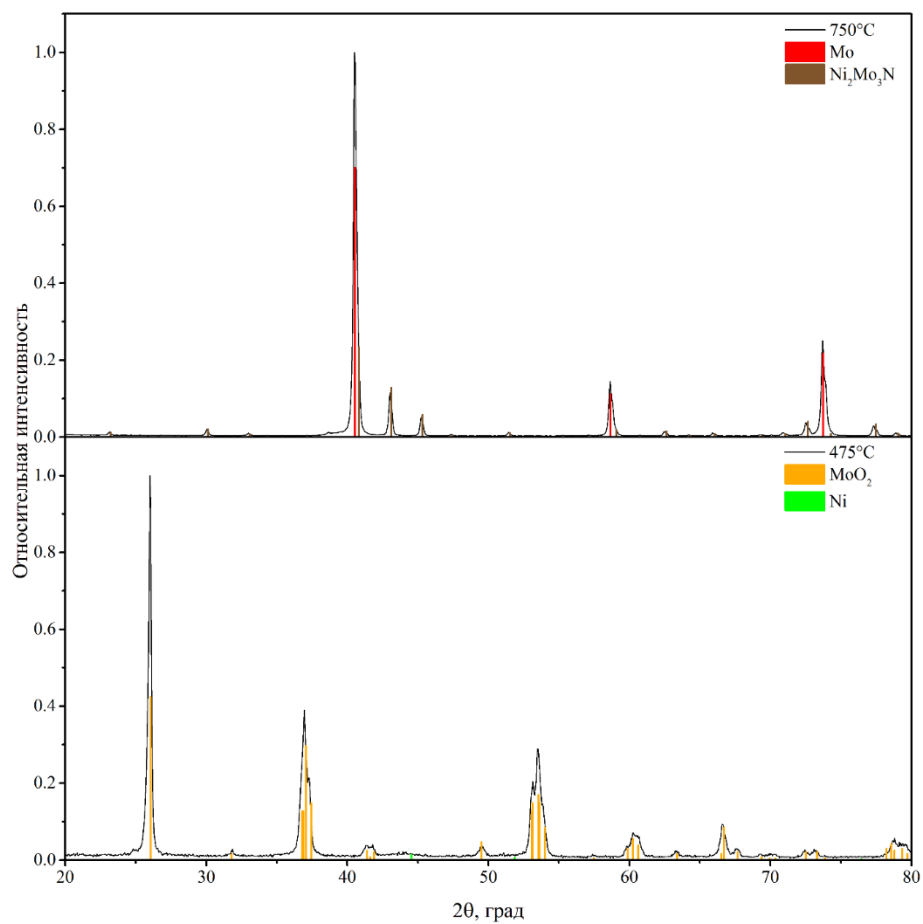


Рисунок 21 – Рентгенограммы образцов с теоретическим соотношением Ni:Mo равным 13:87, восстановленных при различных температурах

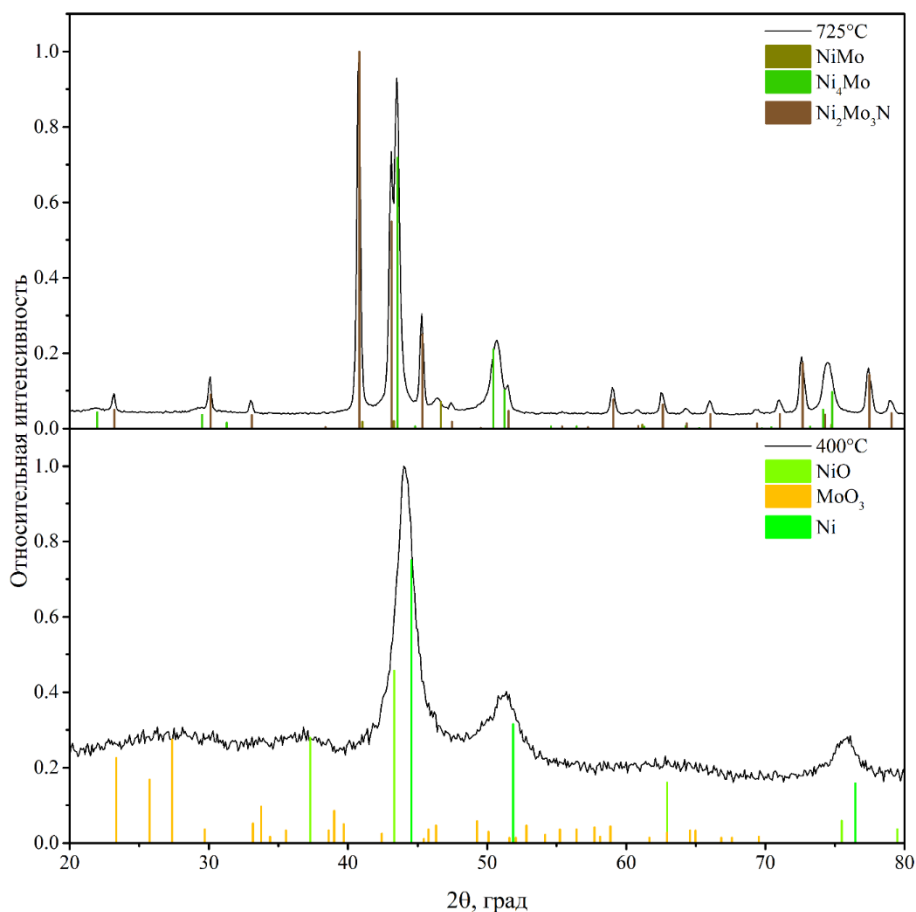
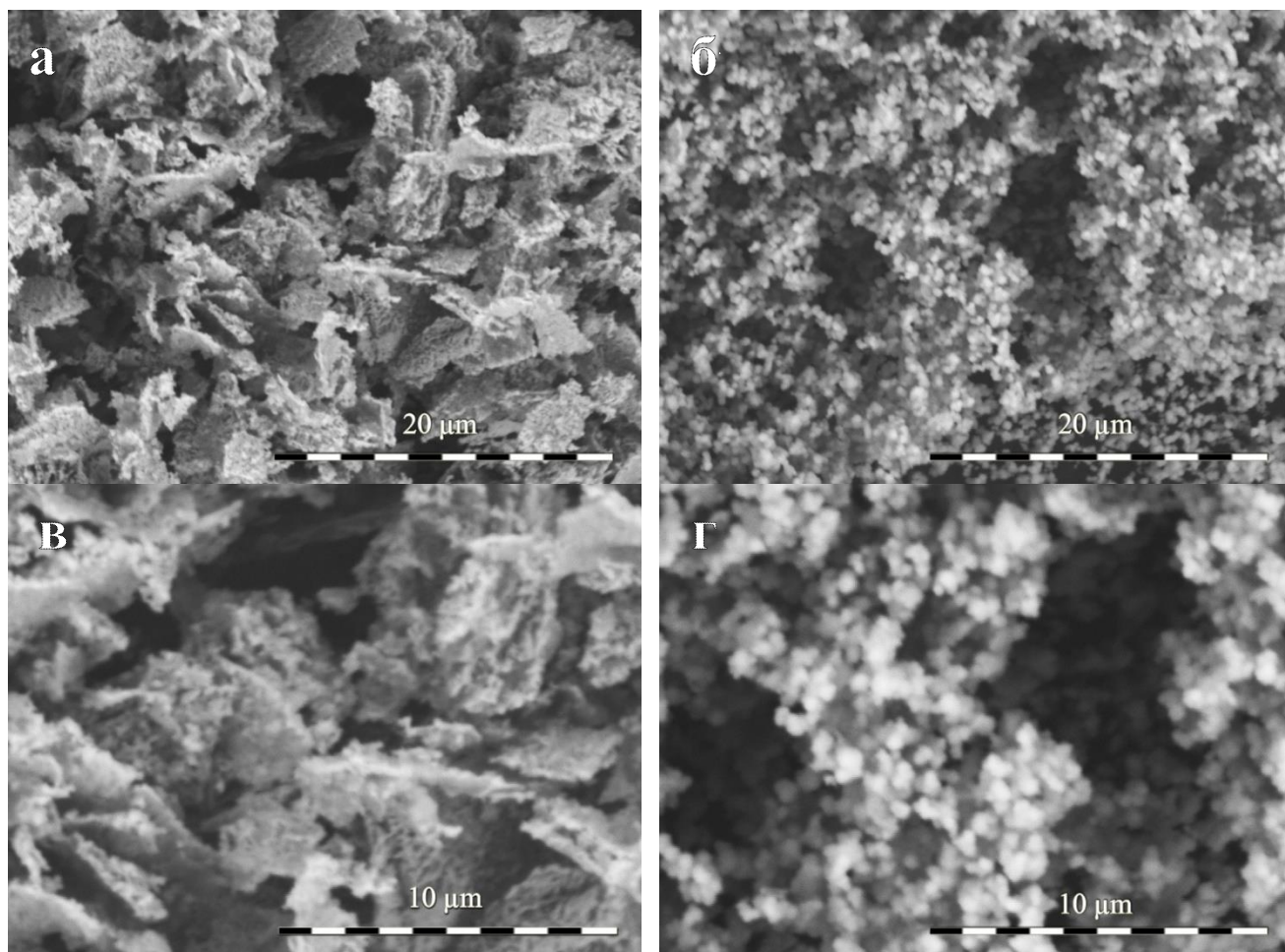


Рисунок 22 – Рентгенограммы образцов с теоретическим соотношением Ni:Mo равным 58:42, восстановленных при различных температурах

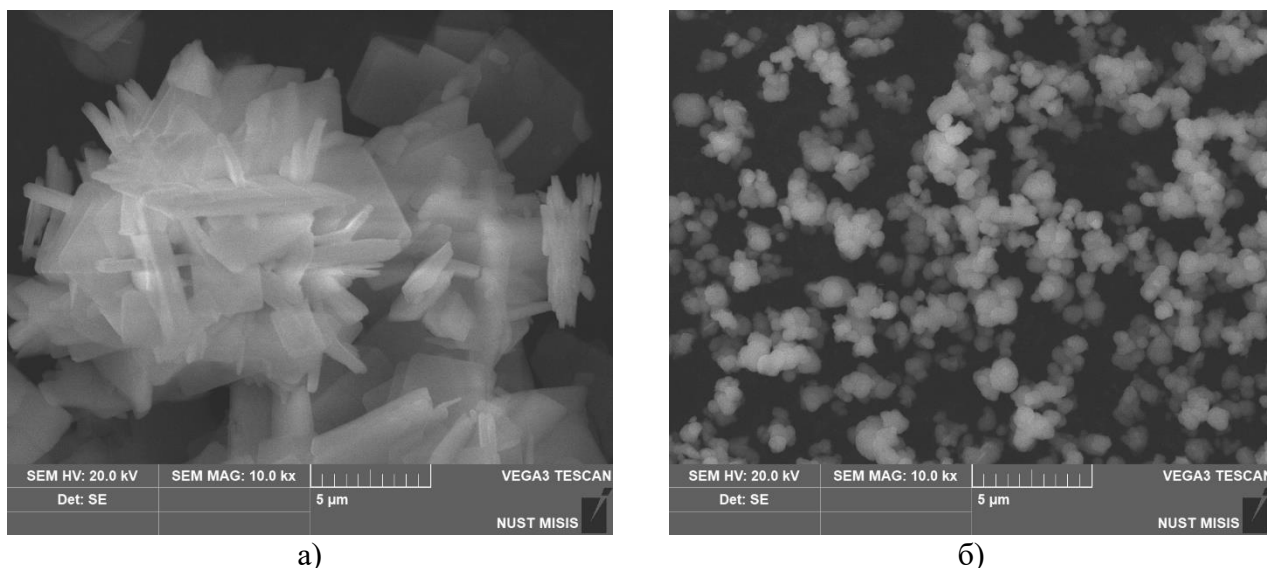
Микрофотографии полученных данным методом образцов показаны на рисунке 23. Видно, что морфология частиц с различным содержанием металлов значительно отличается. Образцы, обогащённые молибденом, представляют собой пластинки с размером плоской поверхности порядка 5 – 10 мкм и толщиной около 0,5 мкм, которые, в свою очередь, состоят из более мелких частиц субмикронного размера. Пластинчатая морфология характерна для частиц порошков веществ, чья кристаллическая структура обладает ярко выраженной анизотропией. Учитывая, что исходная комплексная соль этих образцов содержит фазу $(\text{NH}_4)\text{HNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$, имеющую ромбоэдрическую кристаллическую решётку, то образование частиц пластинчатой формы связано с большим различием в параметрах решётки этой фазы в различных направлениях, что приводит к различной скорости роста частиц в этих направлениях. Образцы с теоретическим соотношением металлов Ni:Mo равным 58:42 характеризуются сферической морфологией частиц порошка. При этом размер отдельных частиц составляет порядка 0,1 – 0,5 мкм. Стоит отметить, что, несмотря на различную морфологию частиц, образцы обладают близкими значениями удельной поверхности (см. табл. 6). Восстановленные образцы частично наследуют морфологию

исходных комплексных солей, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии прекурсоров (рис. 24).



а) Ni:Mo = 13:87, увеличение x5000; б) Ni:Mo = 58:42, увеличение x5000; в) Ni:Mo = 13:87, увеличение x10000; г) Ni:Mo = 58:42, увеличение x10000;

Рисунок 23 – Микрофотографии образцов с различным заданным содержанием металлов, восстановленных при 725 и 750 °С



а) Ni:Mo = 13:87; б) Ni:Mo = 58:42

Рисунок 24 – Микрофотографии исходных прекурсоров с различным заданным содержанием металлов

Таким образом, низкий выход нитридной фазы, небольшая удельная поверхность восстановленных образцов, а также большие потери металлов при синтезе нитрида с использованием прекурсоров, полученных методом соосаждения, не позволяют рекомендовать данный метод для производства катализаторов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. В связи с этим необходимо рассмотреть физические методы кристаллизации прекурсоров, применение которых позволит снизить потери металлов из-за неполного выпадения их соединений в осадок.

4.2 Влияние состава исходных веществ и выбора методики синтеза прекурсоров с использованием физических методов кристаллизации на свойства нитридных образцов

Как было указано выше, основными недостатками соосаждения комплексных прекурсоров с использованием NH_4OH в качестве осадителя являются неполное протекание реакции осаждения, а также низкий выход нитридной фазы. Эти недостатки удаётся преодолеть при использовании для получения прекурсоров методов изотермической кристаллизации и высаливания с помощью ацетона. При использовании данных методик также была проведена оценка влияния состава исходных никельсодержащих солей на свойства восстановленных продуктов.

4.2.1 Получение прекурсоров методом высаливания комплексной соли из раствора

На рисунке 25 показаны результаты исследования комплексных солей методом рентгеновской дифракции. Расшифровка полученных рентгенограмм затруднена из-за сложности получаемых солей, однако одинаковое положение пиков на спектрах говорит об образовании идентичных по фазовому составу прекурсоров.

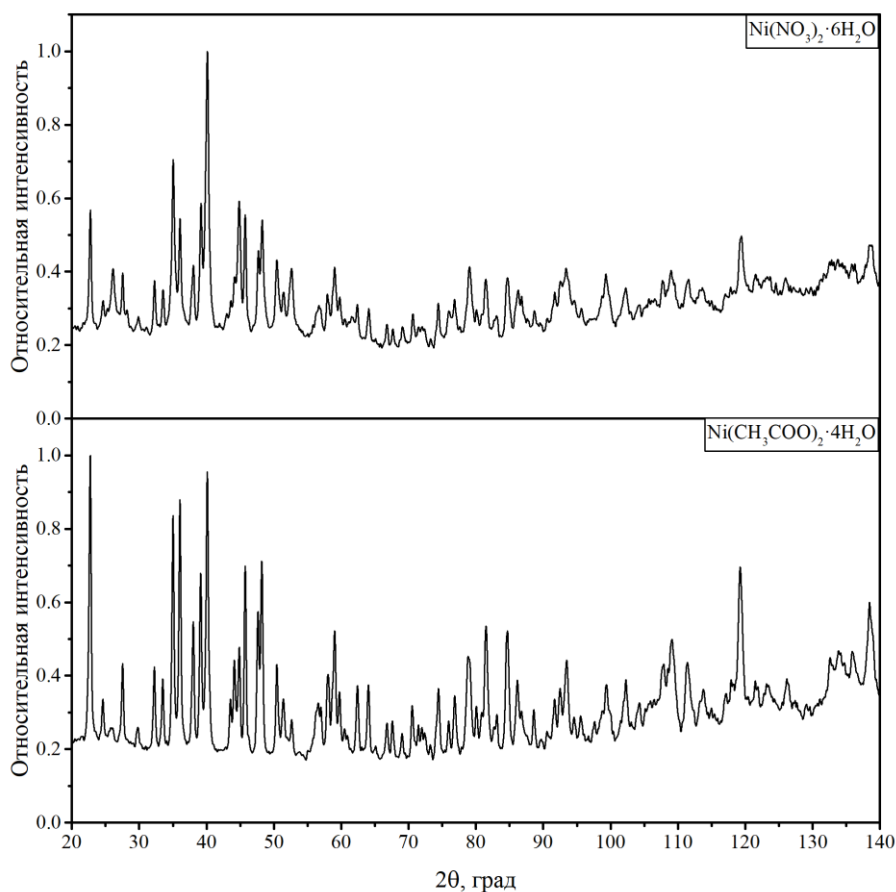


Рисунок 25 – Рентгенограмма образца, полученного высаливанием с использованием ацетона из смеси растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3, с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 26 показаны результаты термогравиметрического анализа процесса восстановления прекурсоров $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в токе водорода. Видно, что, как и в случае соосаждения с использованием NH_4OH , восстановление прекурсора происходит в несколько стадий, причём использование различных исходных солей приводит к незначительным изменениям внешнего вида термогравиметрической кривой. Изменения в основном отражаются на низкотемпературном участке кривой и заключаются в изменении скоростей и температур превращений. Высокотемпературные превращения происходят идентично для обоих образцов. Сходство во внешнем виде кривых может быть объяснено одинаковой природой синтезированных прекурсоров, что хорошо согласуется с результатами рентгеновской дифракции прекурсоров. Это

также подтверждается результатами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской дифракции восстановленных образцов (рис. 27 и 28).

Из результатов ИК-Фурье спектроскопии видно (рис. 27), что в обоих случаях образец содержит катионы аммония, что подтверждается наличием широких пиков $\nu(\text{N-H})$ на волновых числах 2810, 3020 и 3200 см^{-1} и пиков $\delta(\text{N-H})$ на 1610 и 1680 см^{-1} . Наличие узкого пика $\nu(\text{N-H})$ на волновом числе 3330 см^{-1} свидетельствует о том, что в данных образцах связь N-H находится в виде вторичных аминов. Стоит отметить, что пики N-H, присутствующие на высоких частотах, перекрываются с пиками, соответствующими поглощению гидроксильными группами воды. Низкочастотные пики в интервале волновых чисел 650 – 900 см^{-1} , вероятнее всего, соответствуют вибрациям связи $\delta(\text{O-H})$ и валентной моде колебания связи в O-Mo-O [102]. При использовании в качестве исходной соли нитрата никеля, на ИК спектре также виден пик на 1325 см^{-1} , соответствующий колебанию $\nu_s(\text{NO}_3^-)$ [103], что говорит о присутствии небольшого количества нитрат-ионов в этом образце. Также на спектрах присутствуют узкий пик $\nu(\text{C-O})$ на 1200 см^{-1} , широкий пик от $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}^+$ на 1830 см^{-1} и пик на 2935 см^{-1} , соответствующий ассиметричным колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$.

Полученные результаты о природе связей в образцах прекурсоров позволяют сделать вывод о том, что при добавлении ацетона в раствор комплексной металлсодержащей соли происходит химическая реакция с образованием осадка, а не выпадение соли за счёт снижения растворимости соли в растворе, как предполагалось на этапе разработки методики синтеза прекурсоров этим методом. Об этом, в первую очередь свидетельствует отсутствие сильного пика от нитрат иона в образце, полученном с использованием нитрата никеля. Одинаковый вид спектров пропускания ИК излучения говорит о том, что взаимодействие с ацетоном носит идентичный характер вне зависимости от используемых анионов солей никеля. Таким образом, данный метод следует, скорее, отнести к получению прекурсоров методом химического осаждения с использованием в качестве осадителя ацетона.

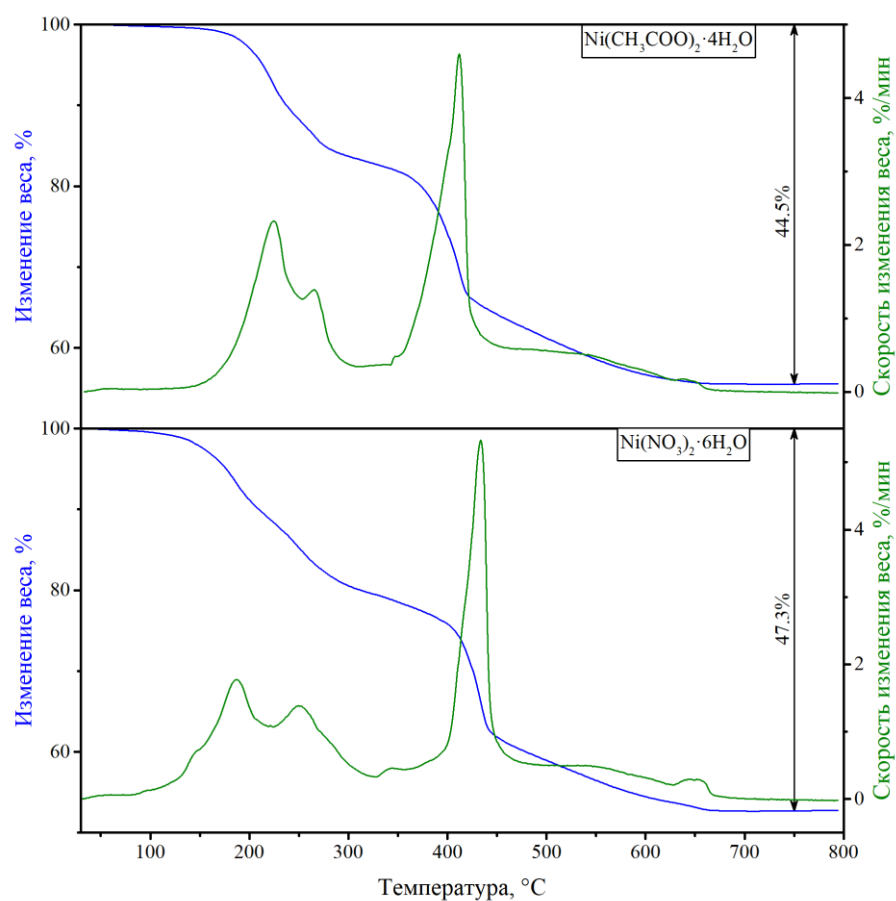


Рисунок 26 – Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного высаливанием с использованием ацетона из смеси растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3, с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в атмосфере водорода с линейным нагревом со скоростью 10 °C/мин

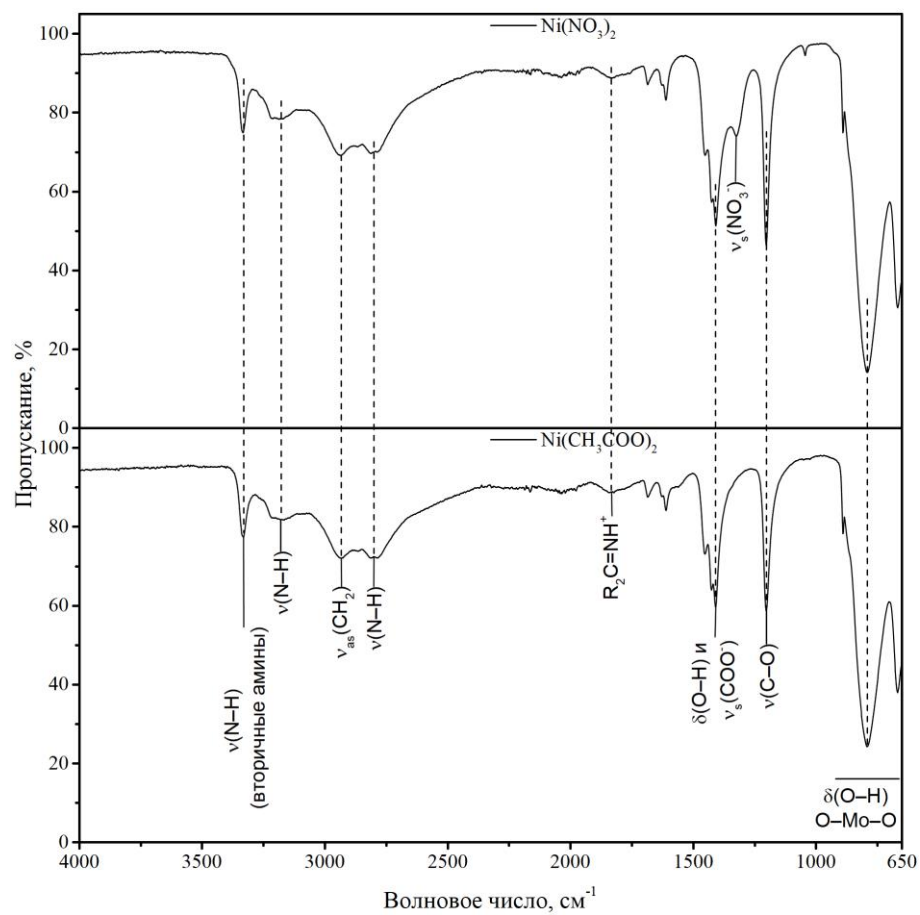


Рисунок 27 – ИК-Фурье спектры прекурсоров, полученных высаливанием с использованием в качестве осадителя ацетона и ацетата и нитрата никеля в качестве исходных никельсодержащих солей

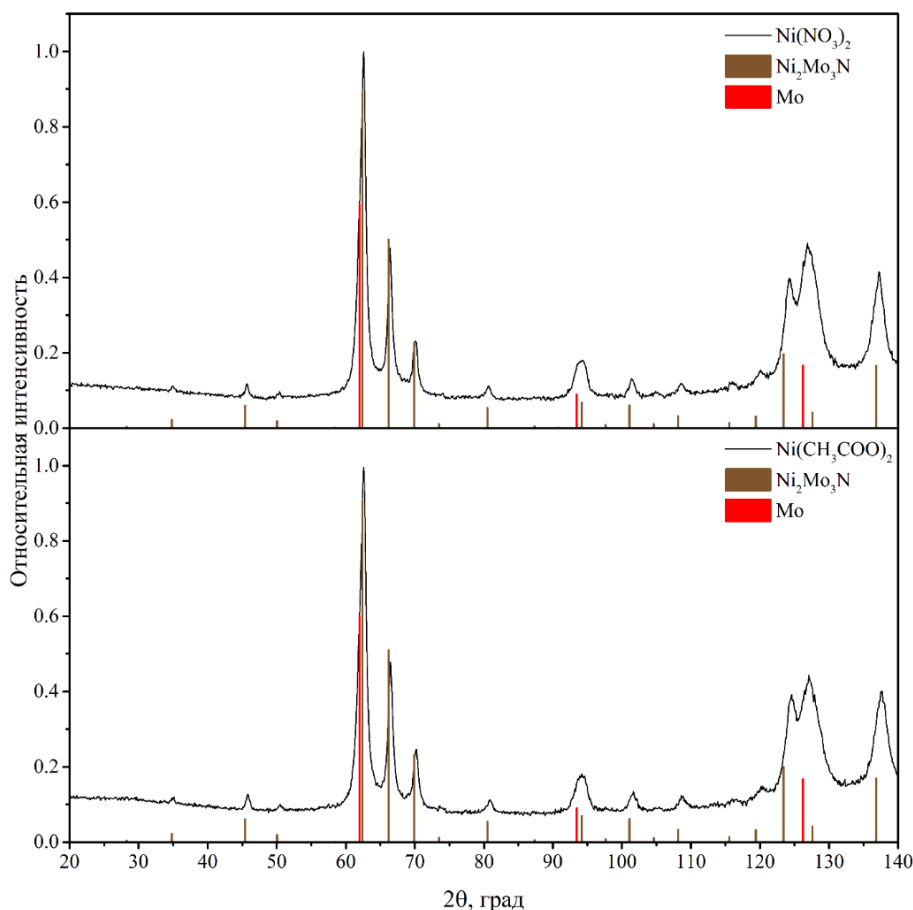


Рисунок 28 – Рентгенограммы образцов, восстановленных в токе водорода при 650 °С, полученных из прекурсоров с использованием в качестве исходных никельсодержащих солей ацетат или нитрат никеля

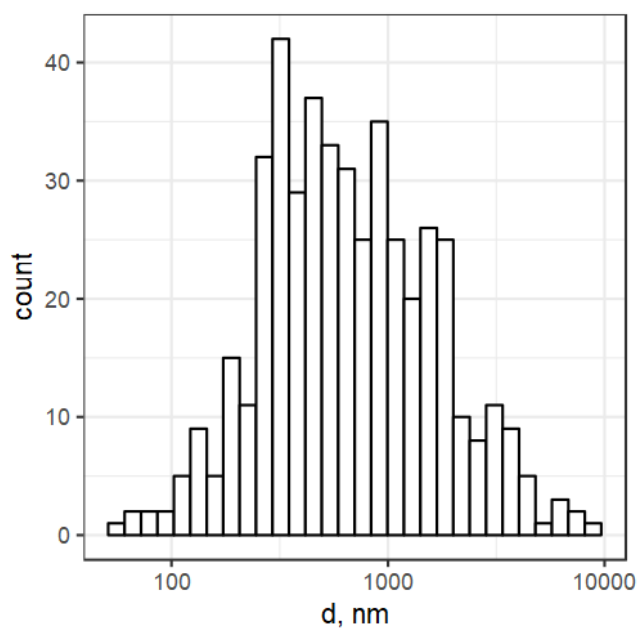
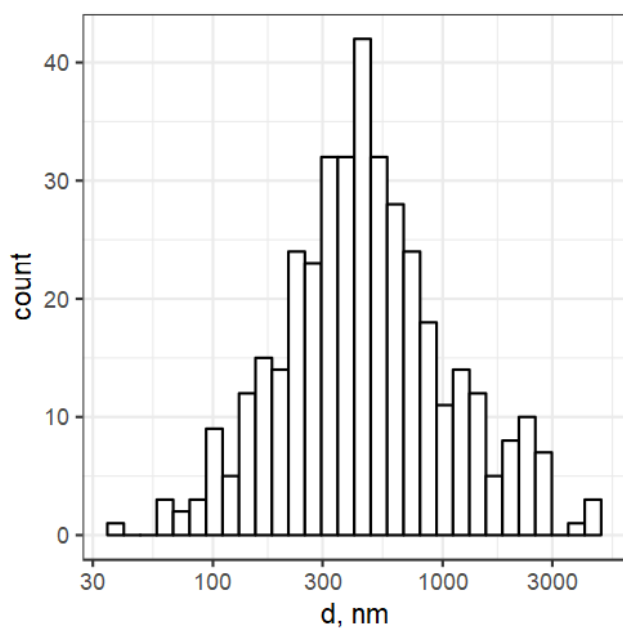
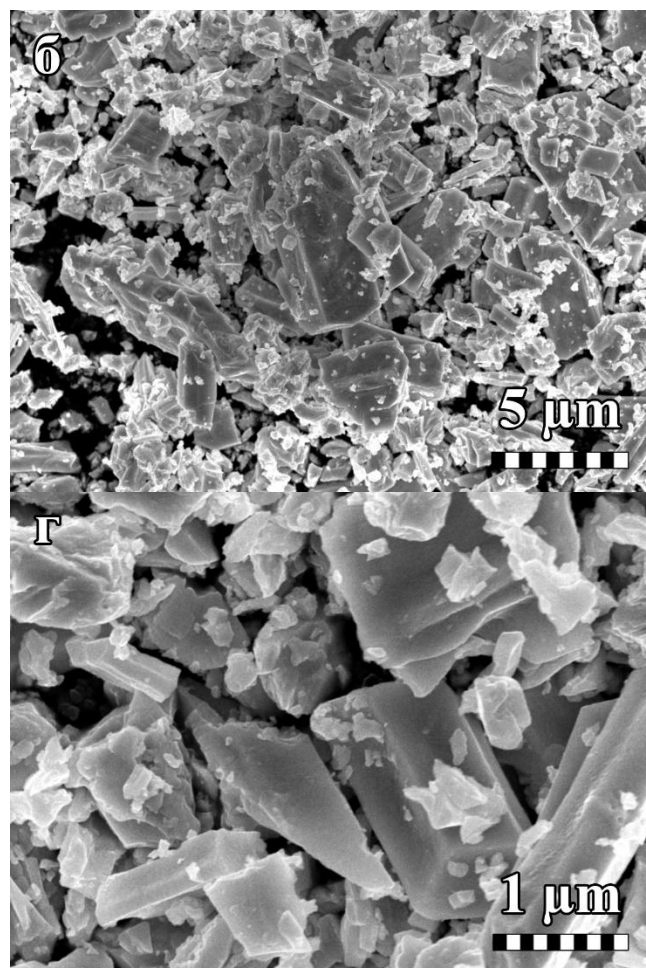
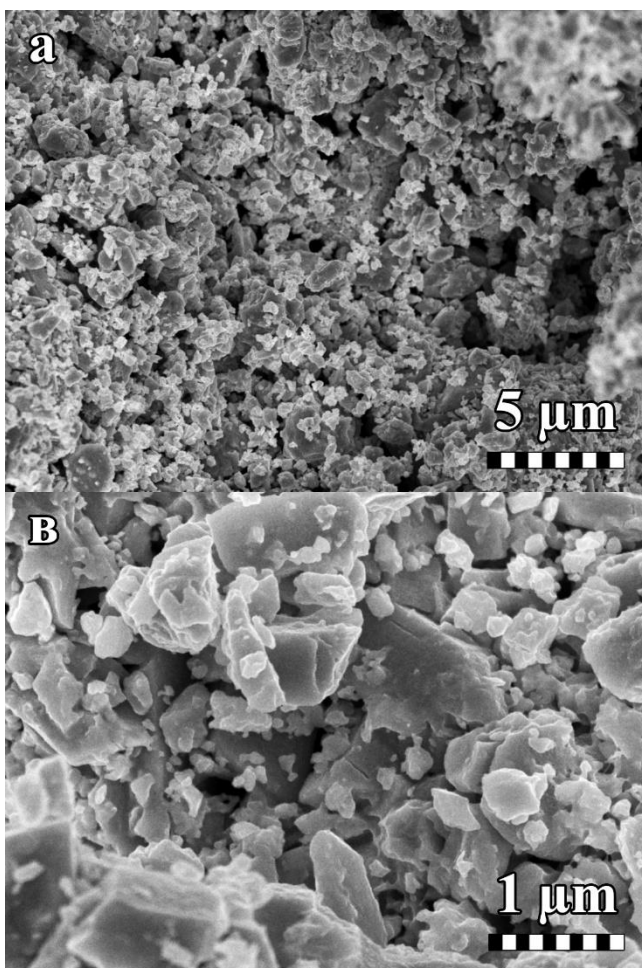
Как видно из рисунка 28 восстановленные образцы состоят из фаз $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Mo . Отсутствие на рентгенограмме пиков, соответствующих фазе никеля, вероятнее всего связано с малым размером частиц никеля, приводящим к уширению линий, а также наложению пиков фаз никеля и нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. Данные количественного фазового анализа показали небольшое различие в соотношении фаз тройного нитрида и молибдена в образце. Значительные различия данных образцов заключаются в морфологии и среднем размере частиц порошка, а также в удельной поверхности (табл. 7 и рис. 29). Как видно из микрофотографий, использование нитрата никеля в качестве исходной соли приводит к образованию частиц неправильной формы размером 0,05 – 3 мкм со средним размером частиц, равным 434 нм (рис. 29 а, в, д), в то время как размеры частиц порошка, полученного с использованием ацетата никеля, составляют 0,05 – 10 мкм (рис. 29 б, г) со средним размером частиц, равным 628 нм. Причём при использовании нитрата никеля количество субмикронных частиц значительно выше в сравнении с образцом, полученным с использованием ацетата в качестве исходной соли. Это также подтверждается данными удельной

поверхности образцов. Так, удельная поверхность порошка, полученного из нитрата, в 2,7 раз больше поверхности образца, полученного из ацетата.

Таблица 7 – Фазовый и элементный состав, удельная поверхность образцов, полученных высаливанием с использованием ацетона из растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3 с последующим восстановлением в водороде

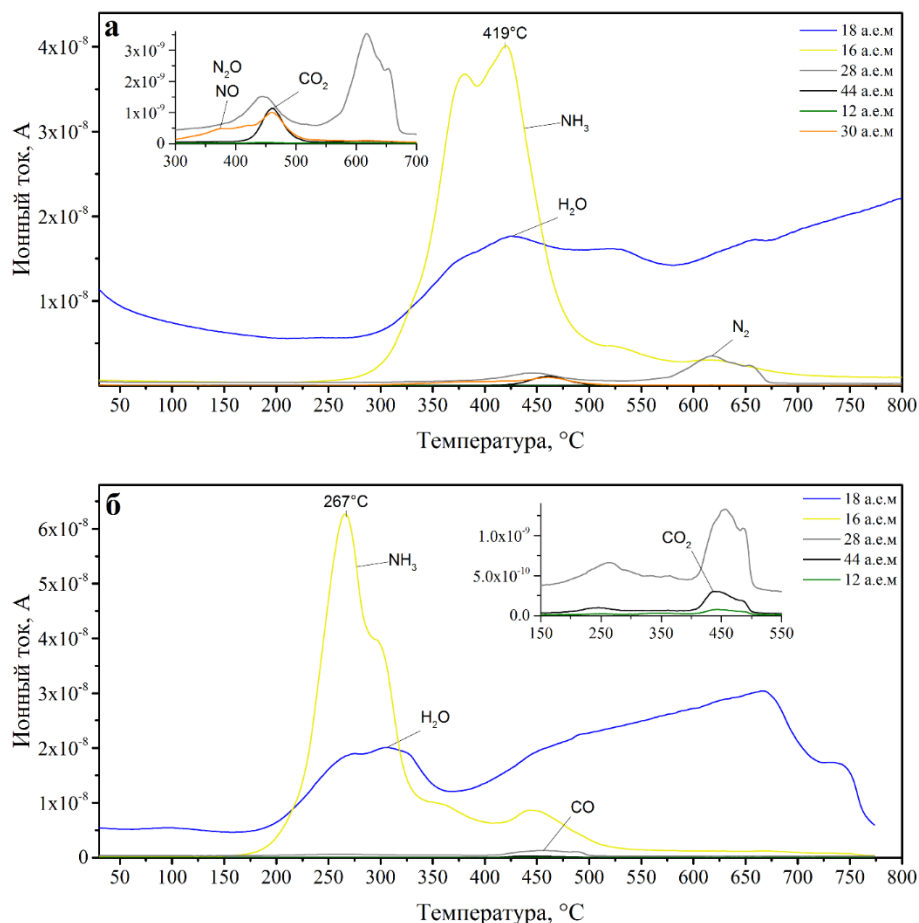
Исходная никельсодержащая соль, используемая при приготовлении прекурсора	Ni:Mo (энергодисперсионный анализ)	Фазовый состав, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г
Ni(NO ₃) ₂	44,3:55,7	71 % Ni ₂ Mo ₃ N; 29 % Mo	7,8
Ni(CH ₃ COO) ₂	42,4:57,6	74 % Ni ₂ Mo ₃ N; 26 % Mo	2,9

Для более детального анализа процессов, происходящих при восстановлении образцов, полученных высаливанием с использованием ацетона, был проведён анализ выделяющихся газов методом масс-спектрометрии. Результаты анализа представлены на рисунке 30. Из результатов анализа видно, что, несмотря на образование при кристаллизации схожих по составу солей, процессы, происходящие при восстановлении, имеют различия. Выделение аммиака происходит в обоих образцах в широком температурном интервале, однако температуры максимумов различаются на 152 °С. В случае использования в качестве исходной соли нитрата никеля, наблюдается выделение небольшого количества оксидов азота N₂O и NO. Также в данном образце происходит выделение CO₂ и N₂. При этом, азот, вероятнее всего, образуется путём разложения выделяющегося аммиака. В случае использования в качестве исходной соли ацетата никеля происходит выделение оксидов углерода CO и CO₂, в то время как образования азота не наблюдается, о чём свидетельствует наличие пика на сигнале 12 а.е.м.



а) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, увеличение $\times 5000$; б) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, увеличение $\times 5000$; в) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, увеличение $\times 25000$; г) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, увеличение $\times 25000$; д) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, распределение частиц по размерам; е) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, распределение частиц по размерам

Рисунок 29 – Микрофотографии и распределения частиц по размерам образцов, полученных восстановлением прекурсоров в токе водорода при 650°C , отличающихся составом исходной никельсодержащей соли



а) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Рисунок 30 – Результаты анализа выделяющихся газов в ходе восстановления образцов в токе водорода, полученных соосаждением с использованием ацетона, отличающихся исходной никельсодержащей солью

4.2.2 Получение прекурсоров методом изотермической кристаллизации из раствора комплексной металлосодержащей соли

При получении образцов нитридов с использованием метода изотермической кристаллизации, как и в случае метода высаливания, было исследовано влияние состава исходной никельсодержащей соли на состав и свойства получаемых нитридных продуктов.

На рисунке 31 показаны результаты исследования полученных прекурсоров методом рентгеновской дифракции. Вероятнее всего образец, полученный с использованием в качестве исходной соли нитрата никеля, содержит фазы $(\text{NH}_4)\text{HNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ и NH_4NO_3 , однако, на дифрактограмме также присутствуют пики, расшифровать которые не удалось. На рентгенограмме образца, полученного с использованием в качестве исходной соли ацетата никеля, присутствуют пики только фазы $(\text{NH}_4)\text{HNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$.

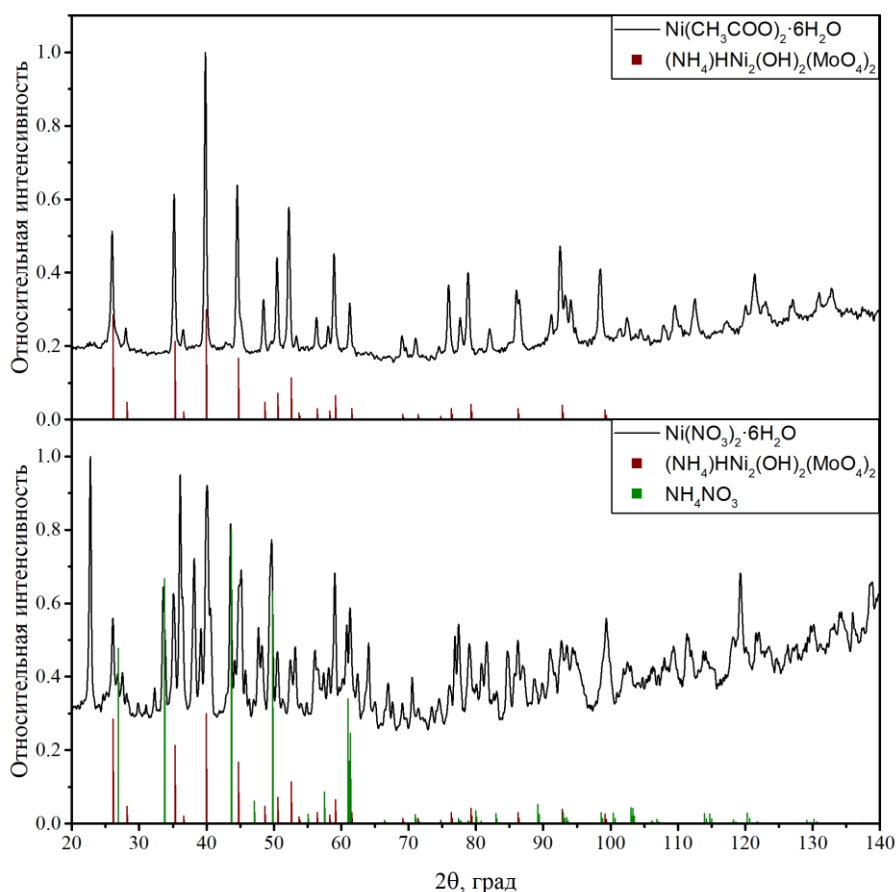


Рисунок 31 – Рентгенограмма образца, полученного выпариванием из смеси растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3, с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

На рисунках 32 и 33 показаны термогравиметрические кривые прекурсоров, полученных выпариванием. Термогравиметрические исследования проводились в атмосфере водорода. Видно, что превращения происходят в несколько стадий, при этом температура превращения, сопровождающаяся максимальной убылью массы на 150 °C ниже для образца, полученного с использованием нитрата никеля.

ИК-Фурье спектроскопия показала различия в образцах, полученных с использованием различных никельсодержащих солей. Как и в случае образцов, полученных соосаждением с использованием ацетона, оба образца содержат в составе катионы аммония, о чём свидетельствует наличие пиков валентных колебаний на волновых числах 2810, 3020 и 3200 cm^{-1} . В случае использования в качестве исходной соли нитрата никеля, видно, что образец содержит значительное количество нитрат-ионов, что подтверждается пиком на волновом числе 1325 cm^{-1} .

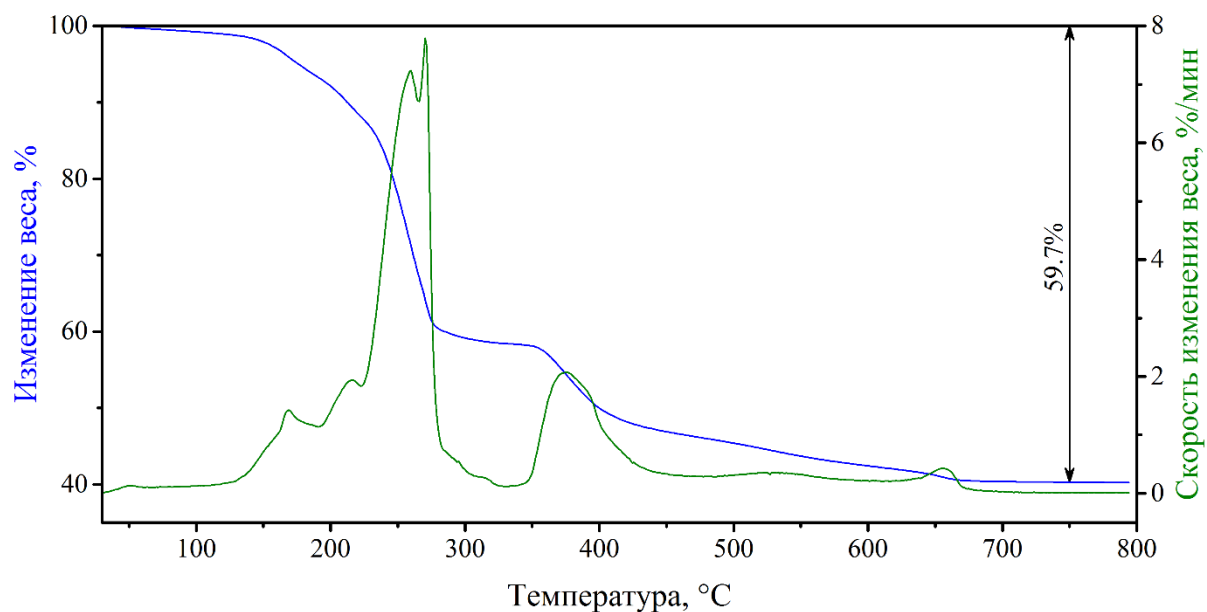


Рисунок 32 – Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного выпариванием из смеси растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3, с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в атмосфере водорода с линейным нагревом со скоростью 10 °C/мин

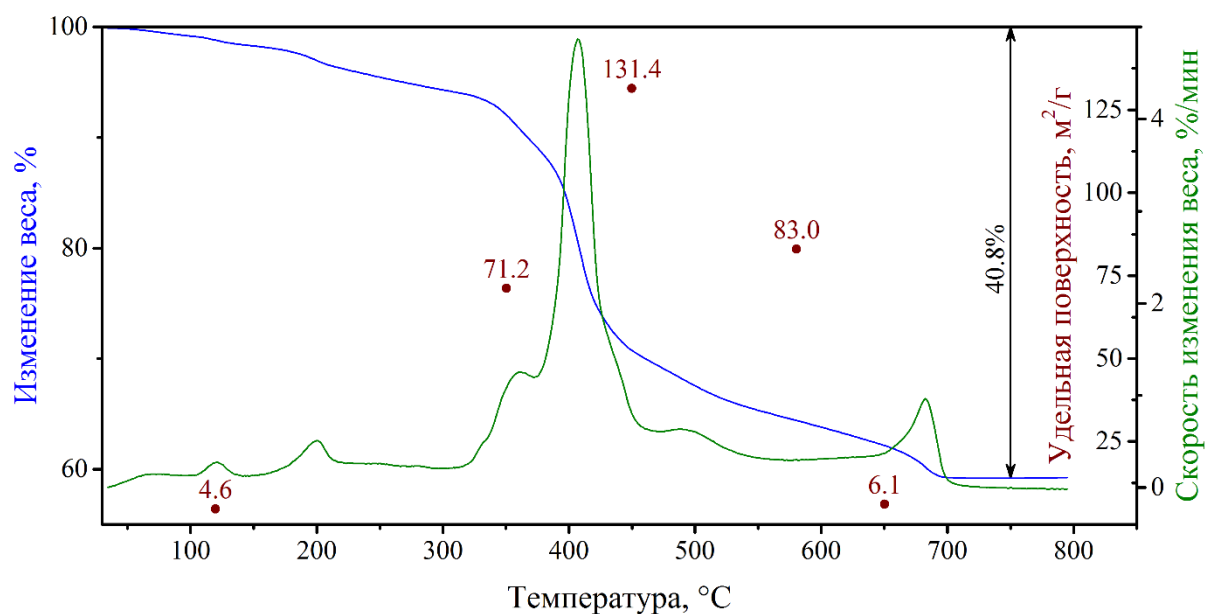


Рисунок 33 – Результаты термогравиметрического анализа образца, полученного выпариванием из смеси растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3, с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в атмосфере водорода с линейным нагревом со скоростью 10 °C/мин. На графике точками также показаны величины удельной поверхности образцов, восстановленных при различных температурах

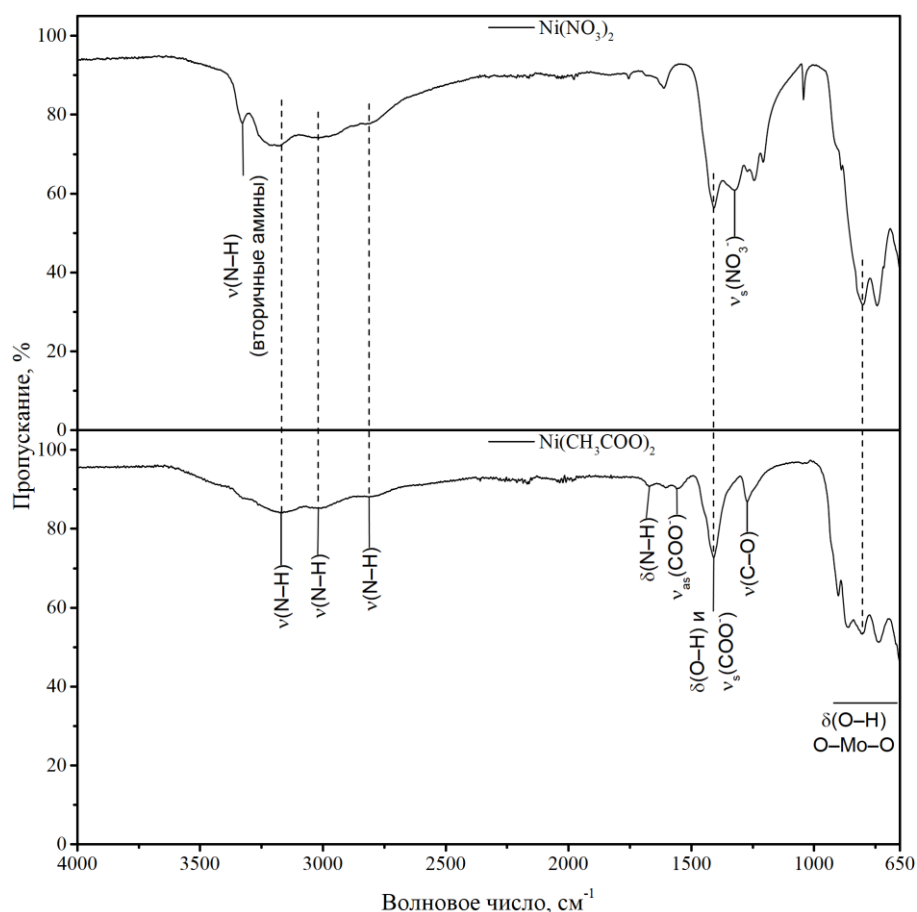


Рисунок 34 – ИК-Фурье спектры прекурсоров, полученных выпариванием с использованием в качестве исходных никельсодержащих солей ацетат или нитрат никеля

Результаты анализа восстановленных образцов методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота представлены на рисунке 36 и в таблице 8. Видно, что, как и в случае получения прекурсоров методом высаливания, восстановленные образцы состоят из фаз $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ и Mo . Однако при получении прекурсоров методом выпаривания приводит к значительным различиям в составе образцов. При использовании в качестве исходной соли ацетата никеля выход фазы нитрида в 1,8 раз больше, чем при использовании нитрата никеля. При использовании ацетата также возрастает в 2 раза удельная поверхность порошка.

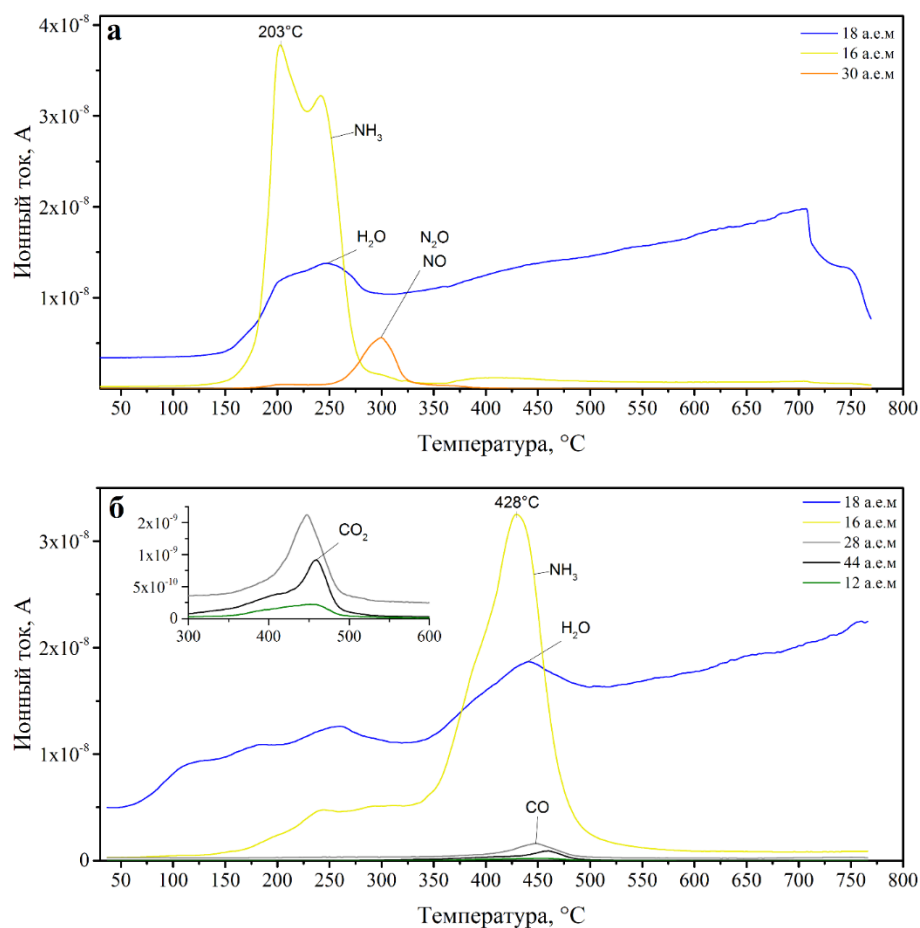
Влияние исходной соли на процессы фазообразования при получении нитридов может иметь различную природу. Так, в работе [104] авторы исследовали механизм образования нитрида железа Fe_3N , получаемого методом золь-гель синтеза, с использованием в качестве исходных солей ацетата и нитрата железа. Было показано, что использование соли нитрата увеличивало выход нитрида из-за более высокой удельной поверхности получаемого прекурсора, которая оказывала значительное влияние на гетерогенную реакцию азотирования. Высокая удельная поверхность получалась в результате взаимодействия нитрат-иона исходной соли с желатином –

гелеобразующим реагентом. В случае синтеза нитридов на основе системы Со-Мо разложением гексаметилентетраминовых комплексов, авторы работы [49] обнаружили, что использование в качестве исходной соли ацетилацетонатов привело к образованию нитридных фаз, в то время как нитраты способствовали образованию карбидов. В качестве объяснения выявленных закономерностей авторы называли изменение процесса разложения комплексов в результате взаимодействия нитрат-иона с гексаметилентетрамином. Таким образом, изменение процессов фазообразования в рассмотренных работах обусловлено, в первую очередь, взаимодействием ионов исходных солей с вспомогательным реагентом, которое повлияло на физические свойства и состав промежуточных продуктов.

В нашем случае, единственным источником азота для образования нитрида служит ион аммония, а различием между образцами, полученными с использованием выпаривания, является использование разных анионов в составе исходных солей. В связи с этим, наиболее вероятной причиной различного выхода нитридной фазы является разный характер взаимодействия ионов аммония с нитрат- или ацетат-ионами. Так, на примере солей нитрата аммония и ацетата аммония, разложение происходит с образованием различных газообразных продуктов. В случае нитрата аммония разложение происходит с образованием оксидов азота, которые не могут участвовать в образовании нитрида, в то время как разложение ацетата аммония приводит к образованию аммиака и ацетамида, которые, в дальнейшем, могут каталитически разлагаться на металлическом никеле, являясь, таким образом, источником азота для формирования нитрида [105].

Для выявления закономерностей формирования нитридных порошков были проведены исследования отходящих газов методом масс-спектрометрии, а также промежуточных продуктов, полученных восстановлением прекурсора при различных температурах, методами рентгеновской дифракции и низкотемпературной адсорбции азота образцов.

На рисунке 35 показаны результаты анализа выделяющихся газов. Восстановление образца, полученного с использованием ацетата никеля, проходит с выделением H_2O , NH_3 , CO и CO_2 . Использование в качестве исходной соли нитрата никеля приводит к выделению H_2O , NH_3 , а также значительного количества оксидов азота N_2O и NO . Полученные результаты в значительной степени подтверждают сделанное ранее предположение о механизме влияния выбора исходной соли на процессы, происходящие при восстановлении образцов. Так, несмотря на то, что образец, полученный с использованием нитрата никеля, восстанавливается с выделением аммиака, температура не достаточна для разложения молекулы аммиака на азот и водород, и выделяющийся аммиак не участвует в образовании нитридной фазы.



а) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Рисунок 35 – Результаты анализа выделяющихся газов в ходе восстановления образцов в токе водорода, полученных выпариванием, отличающихся исходной никельсодержащей солью

На рисунке 33 показаны результаты измерения удельной поверхности порошков. Видно, что удельная поверхность возрастает до температуры 450 °C с 4,6 до 131,4 м²/г, после чего происходит резкое падение до 6,1 м²/г. Такой вид зависимости, скорее всего связан с образованием фазы Mo_2N , обладающей, согласно ряду исследований, значительно более высокими значениями удельной поверхности по сравнению с биметаллическим нитридом $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

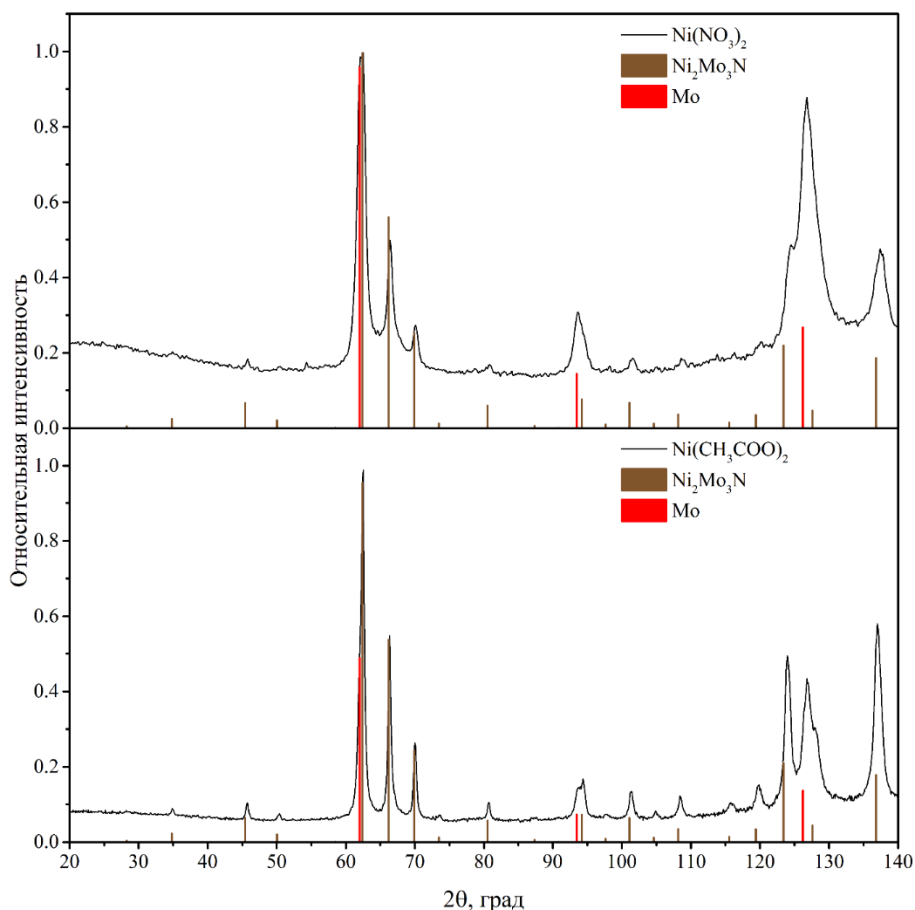


Рисунок 36 – Рентгенограммы образцов, восстановленных в токе водорода при 650 °С, полученных из прекурсоров с использованием в качестве исходных никельсодержащих солей ацетат или нитрат никеля

Таблица 8 – Фазовый и элементный состав, удельная поверхность образцов, полученных выпариванием из растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3 с последующим восстановлением в водороде

Исходная никельсодержащая соль, используемая при приготовлении прекурсора	Ni:Mo (энергодисперсионный анализ)	Фазовый состав, вес. %	Удельная поверхность, м ² /г
Ni(NO ₃) ₂	45,2:54,8	45 % Ni ₂ Mo ₃ N; 55 % Mo	3,0
Ni(CH ₃ COO) ₂	43,2:56,8	82 % Ni ₂ Mo ₃ N; 18 % Mo	6,1

Рентгенограммы образцов, восстановленных при различных температурах, показаны на рисунках 37 и 38. Видно, что образец, обладающий максимальной удельной поверхностью, состоит из фаз диоксида молибдена и интерметаллида NiMo. При 580 °С на рентгенограмме появляются пики, соответствующие фазе Ni₂Mo₃N, однако также присутствуют пики фаз Mo,

MoNi₄ и Mo₂N. Рентгенограммы, соответствующие образцам, полученным при температурах ниже 450 °С расшифровать не удалось. Из-за сложности состава комплексной соли, для данной системы затруднён анализ фазообразования. В связи с этим в качестве модельной системы были выбраны прекурсоры, полученные выпариванием смеси металлосодержащих солей с последующим прокаливанием их на воздухе. Подробное описание результатов исследования данной системы приводится в разделе 4.3.

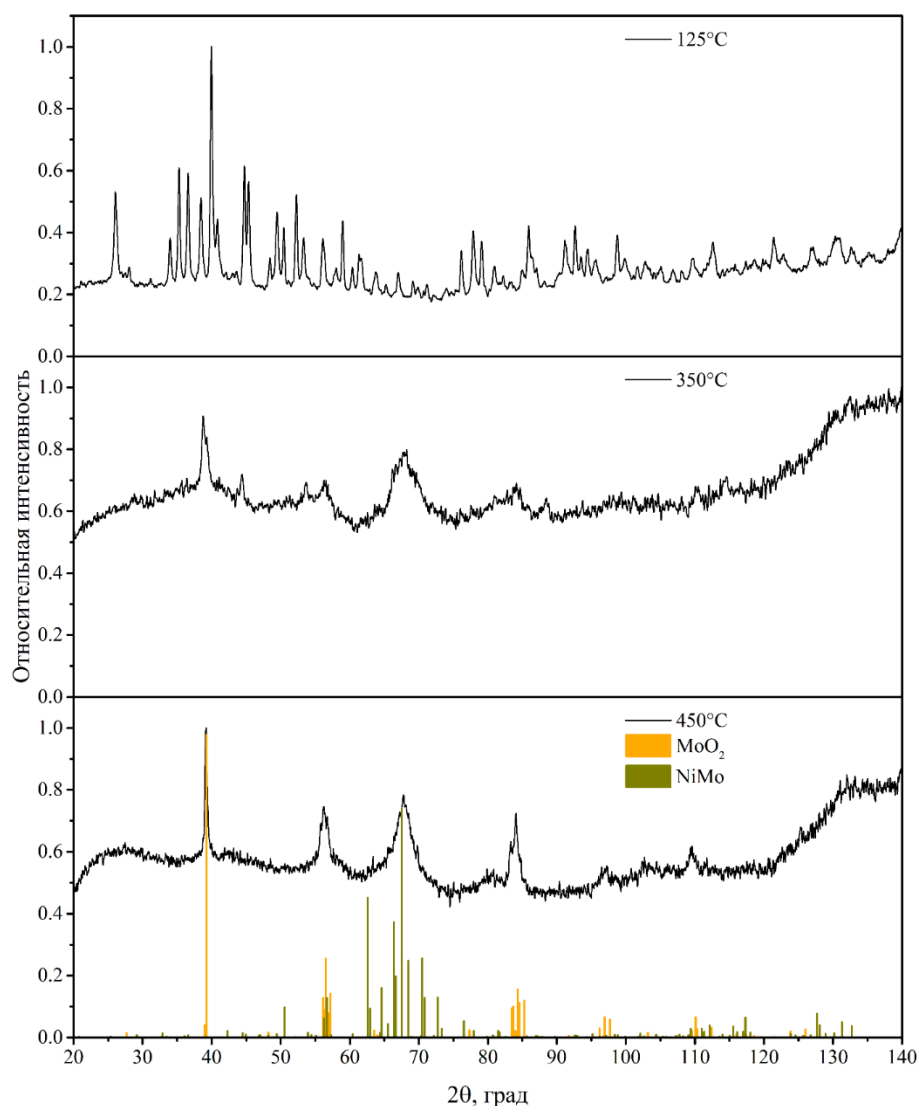


Рисунок 37 – Рентгенограммы образцов, полученных с использованием метода выпаривания и ацетата никеля в качестве исходной соли, восстановленных при различных температурах

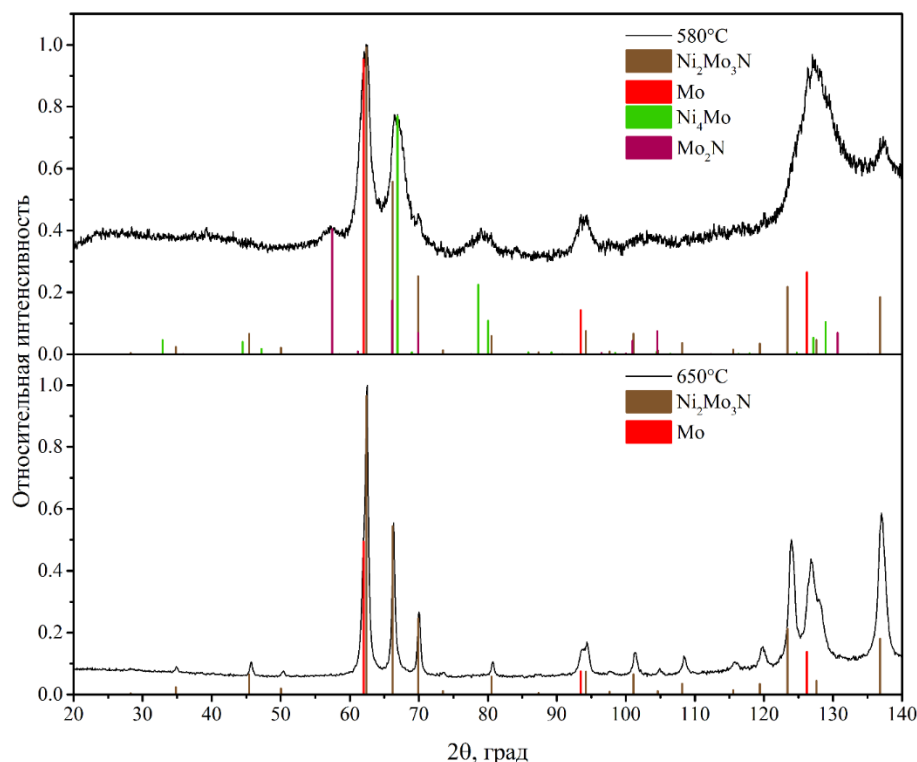
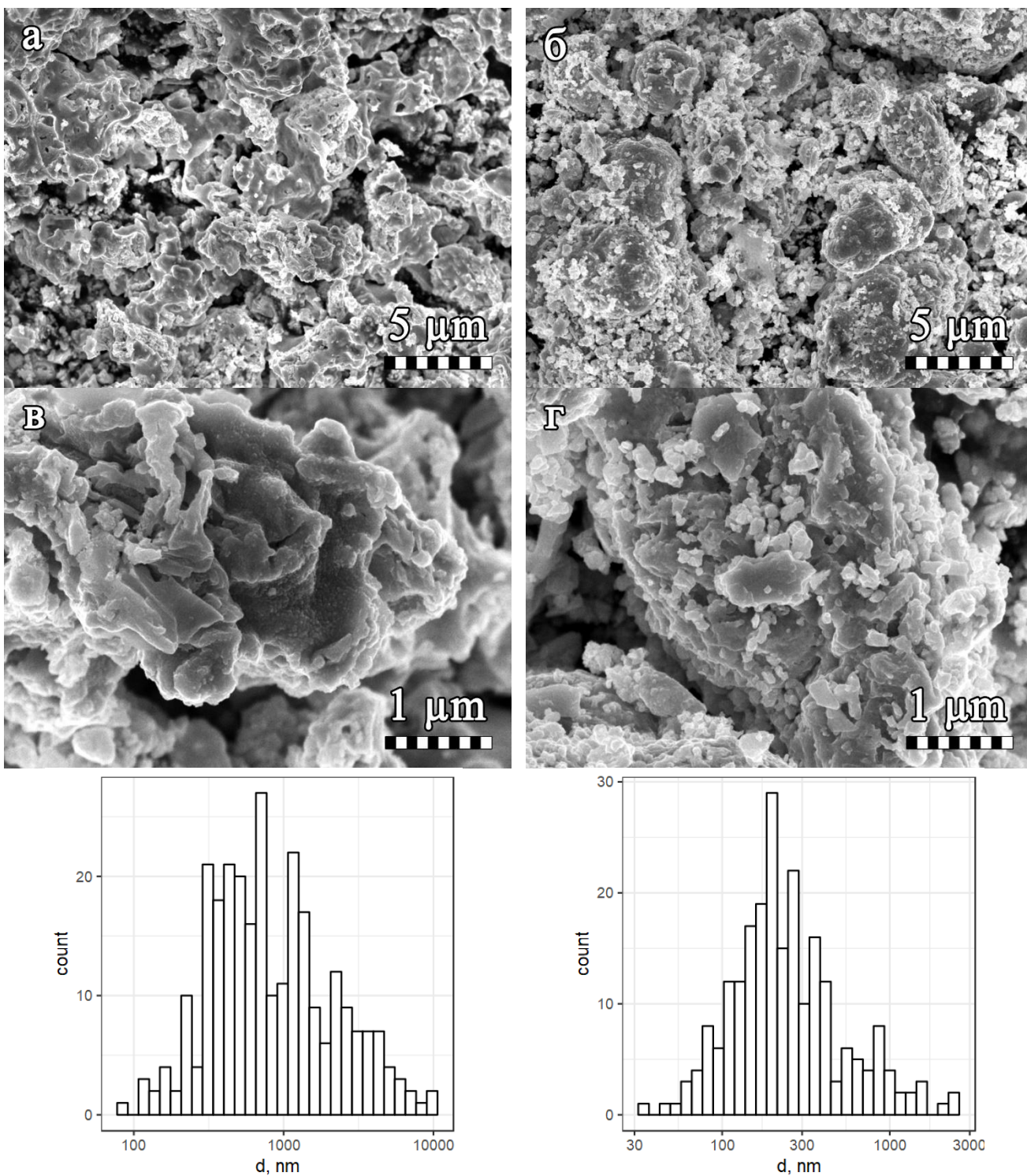


Рисунок 38 – Рентгенограммы образцов, полученных с использованием метода выпаривания и ацетата никеля в качестве исходной соли, восстановленных при различных температурах

Морфология частиц образцов показана на рисунке 39. Из микрофотографий видно, что частицы имеют неправильную форму не зависимо от соли, используемой для приготовления прекурсора. Размер частиц колеблется от субмикронного, порядка 100 нм до 10 мкм, при этом крупные частицы представляют собой агломераты из спечённых более мелких, что особенно хорошо заметно на рисунке 39в. Это говорит о необходимости дальнейшей оптимизации процесса получения нитридов. Также стоит обратить внимание, что при использовании в качестве исходной соли ацетата никеля порошок состоит из большего числа частиц субмикронного размера (рис. 39 б и г). Средний размер частиц образца, полученного с использованием в качестве и исходной соли нитрата никеля, составляет 746 нм, в то время как использование в качестве исходной соли ацетата никеля приводит к образованию частиц со средним размером, равным 196 нм. Это хорошо согласуется с результатами измерения удельной поверхности образцов.



а) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, увеличение $\times 5000$; б) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, увеличение $\times 5000$; в) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, увеличение $\times 25000$; г) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, увеличение $\times 25000$; д) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, распределение частиц по размерам; е) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, распределение частиц по размерам

Рисунок 39 – Микрофотографии и распределение частиц по размерам образцов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, полученных восстановлением прекурсоров в токе водорода при 650°C , отличающихся составом исходной никельсодержащей соли

Таким образом, получение прекурсоров физическими методами изотермической кристаллизации и высаливания даёт возможность получать нитридную фазу с выходом до 82 вес.%, что значительно выше метода химического соосаждения. Более детальное исследование процессов, происходящих при восстановлении полученных прекурсоров, показало, что значительное влияние на выход нитридной фазы оказывает выбор состава исходных солей для синтеза прекурсора. Увеличение прочности связи иона аммония с анионом никельсодержащей соли приводит к увеличению температуры выделения аммиака при восстановлении прекурсора, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода нитридной фазы. Исследование фазообразования при синтезе нитрида из комплексных прекурсоров затруднено из-за сложности фазового состава низкотемпературных образцов, в связи с чем анализ фазообразования проводился для процесса получения нитрида из оксидных прекурсоров.

4.3 Исследование процессов фазообразования при получении нитрида с использованием метода восстановления оксидных прекурсоров в присутствии азота

Для исследования закономерностей образования нитрида был приготовлен образец выпариванием смеси растворов металлсодержащих солей с последующим прокаливанием комплексной соли в токе воздуха при 500 °С. На рисунке 40 представлена термогравиметрическая кривая образца, полученная в токе 20 % N₂ / 80 % H₂. Видно, что восстановление образца происходит в два этапа, проходящих в интервалах температур 350 – 595 °С и 595 – 750 °С. Для определения фазовых превращений, происходящих на этих этапах, была получена серия образцов закалкой при различной температуре. Рентгенограммы образцов приведены на рисунках 41 – 45. Из данных рентгенофазового анализа видно, что исходный образец состоит из фаз NiMoO₄ и MoO₃. При нагреве образца в атмосфере N₂/H₂ в интервале температур 300 – 450 °С на рентгенограмме появляются пики, соответствующие диоксиду молибдена MoO₂ (рис. 41). При дальнейшем нагреве, пики NiMoO₄ и MoO₃ постепенно исчезают, при этом появляются пики Ni и NiMo (рис. 42). Образец, полученный восстановлением при температуре 595 °С, соответствующей минимуму на кривой скорости изменения массы образца (рис. 40), состоит из порядка 25 мол.% Ni, 25 мол.% NiMo и 50 мол.% MoO₂. Образование нитридных фаз происходит при температурах выше 595 °С в ходе, соответственно, второго этапа превращений по термогравиметрической кривой. Сначала на рентгенограмме образцов, полученных восстановлением в этом интервале температур, видно появление нитрида молибдена Mo₂N, после чего появляются пики фазы Ni₂Mo₃N при 683 °С (рис. 43). Дальнейший нагрев приводит к уменьшению содержания фаз MoO₂, Ni, NiMo и увеличению содержания Ni₂Mo₃N. При 725 °С на рентгенограмме отсутствуют пики оксидных фаз (рис. 44). Однако, образец всё ещё содержит

помимо $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ фазы нитрида молибдена Mo_2N и интерметаллида NiMo . Нагрев образца до температуры 740°C не приводит к видимым изменениям на рентгенограмме образца (рис. 45). На рисунке 46 показано схематическое изображение фаз, образующихся в образце при термообработке.

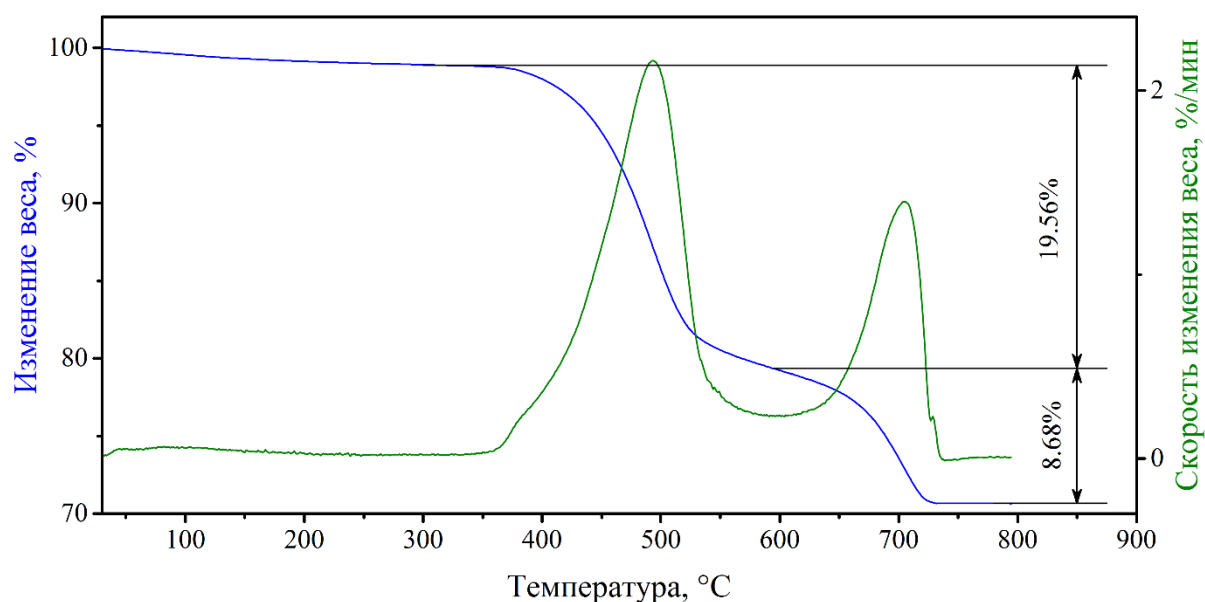


Рисунок 40 – Результаты термогравиметрического анализа образца в атмосфере 20 % N_2 / 80 % H_2 , полученного выпариванием смеси металлосодержащих растворов с последующим прокаливанием на воздухе

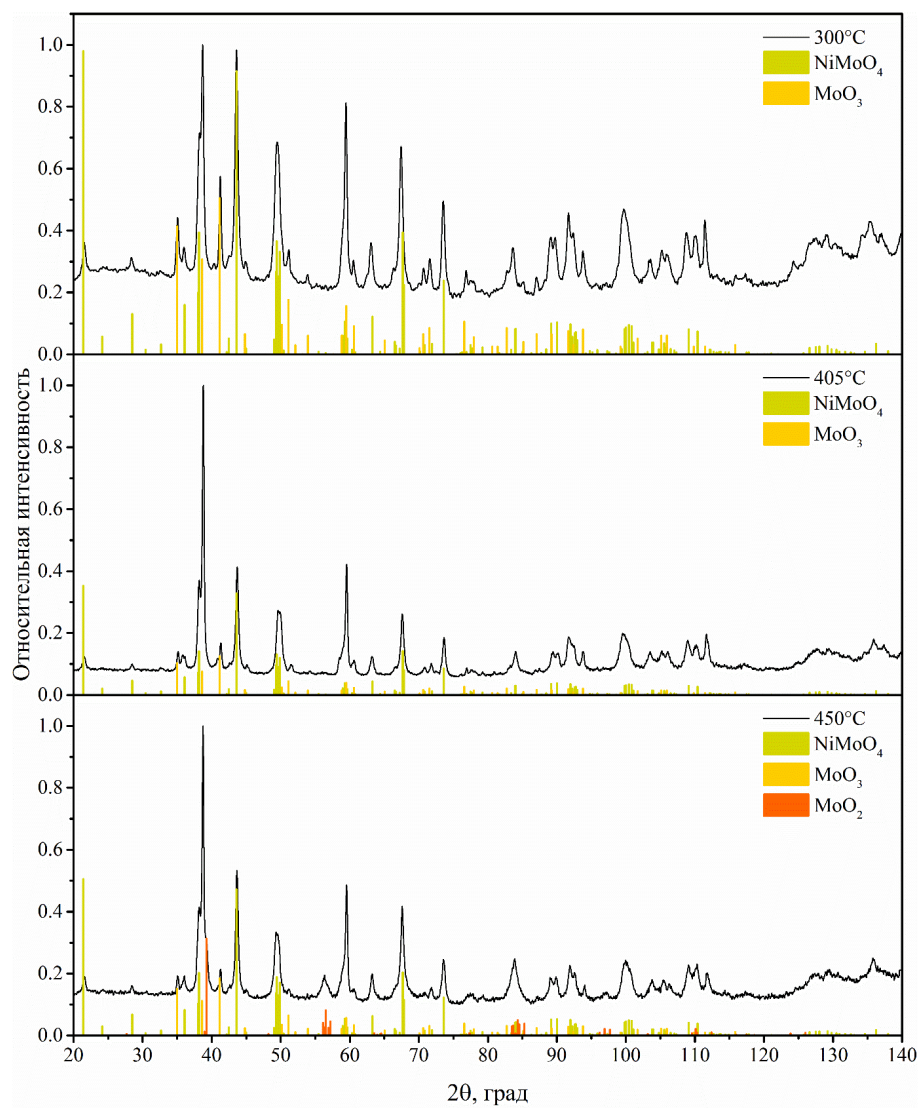


Рисунок 41 – Рентгенограммы образцов, полученных азотированием оксидных прекурсоров в атмосфере 20 % N_2 / 80 % H_2 при различных температурах

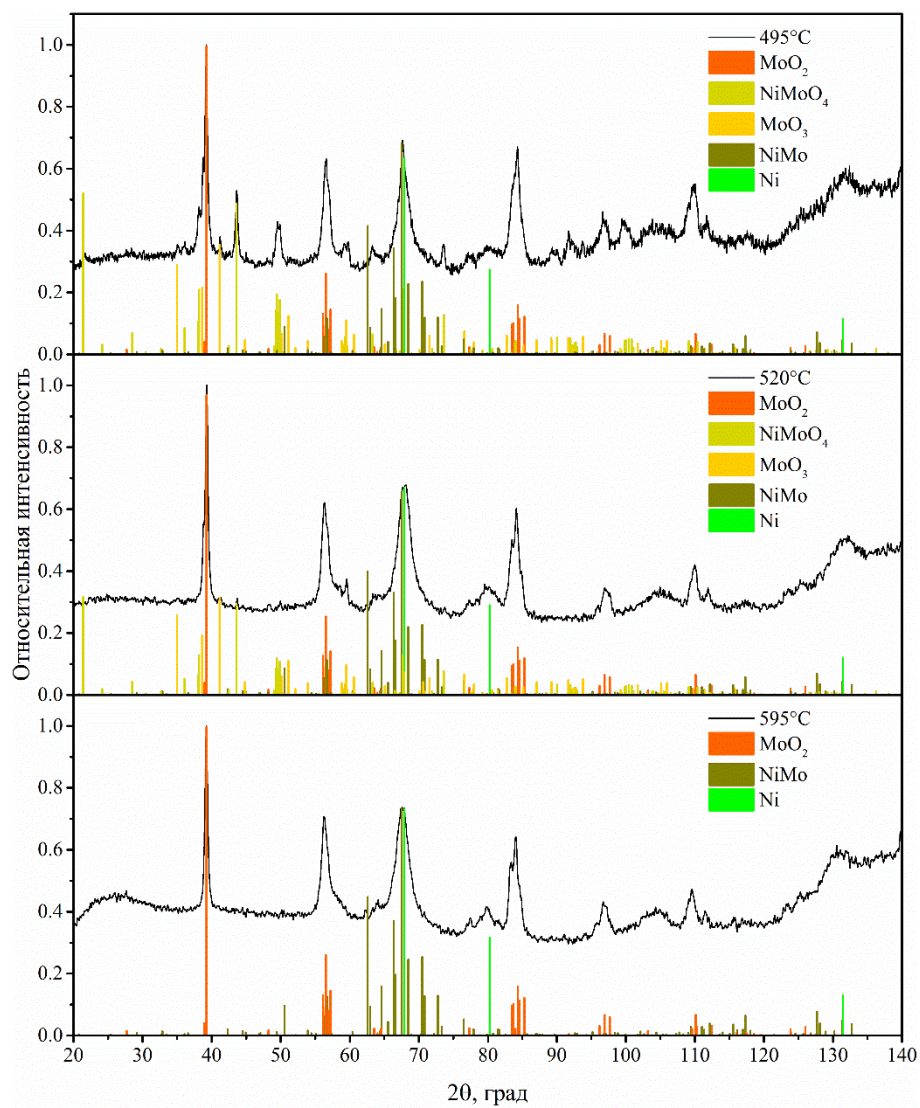


Рисунок 42 – Рентгенограммы образцов, полученных азотированием оксидных прекурсоров в атмосфере 20 % N₂ / 80 % H₂ при различных температурах

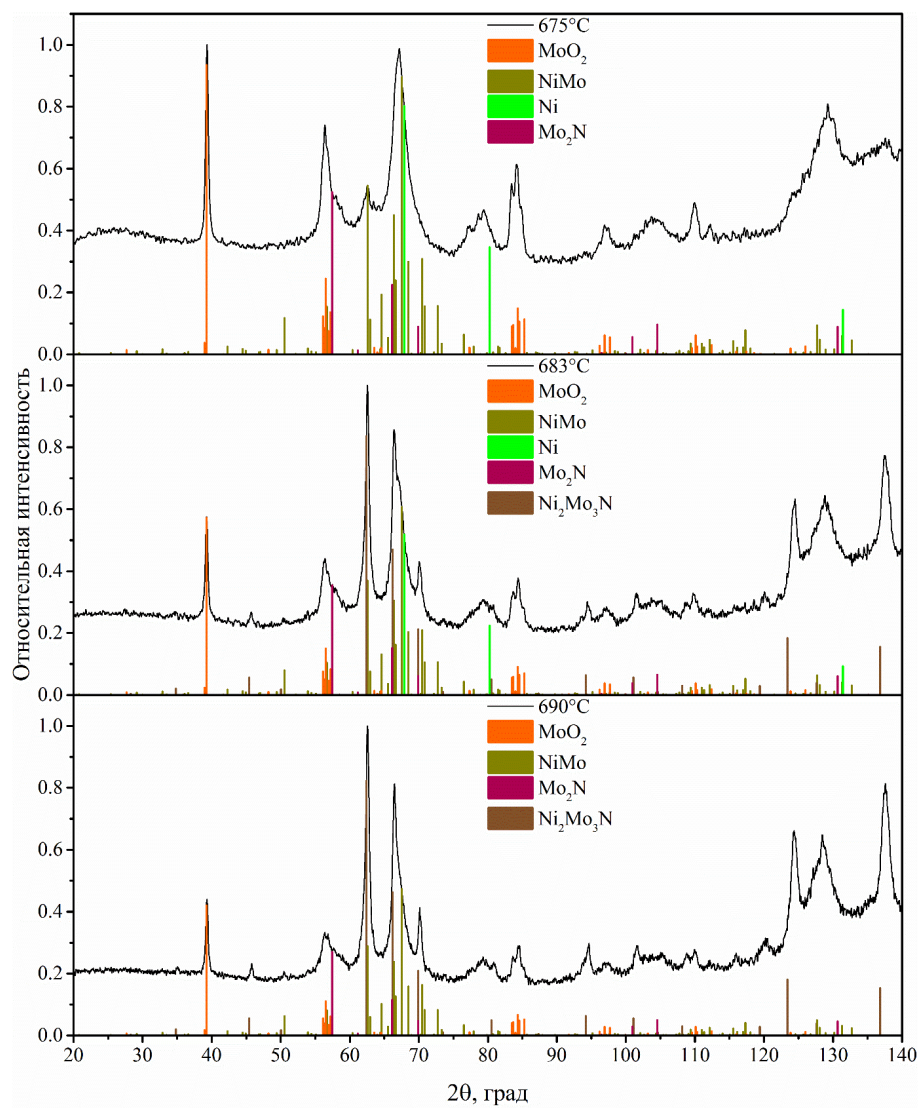


Рисунок 43 – Рентгенограммы образцов, полученных азотированием оксидных прекурсоров в атмосфере 20 % N_2 / 80 % H_2 при различных температурах

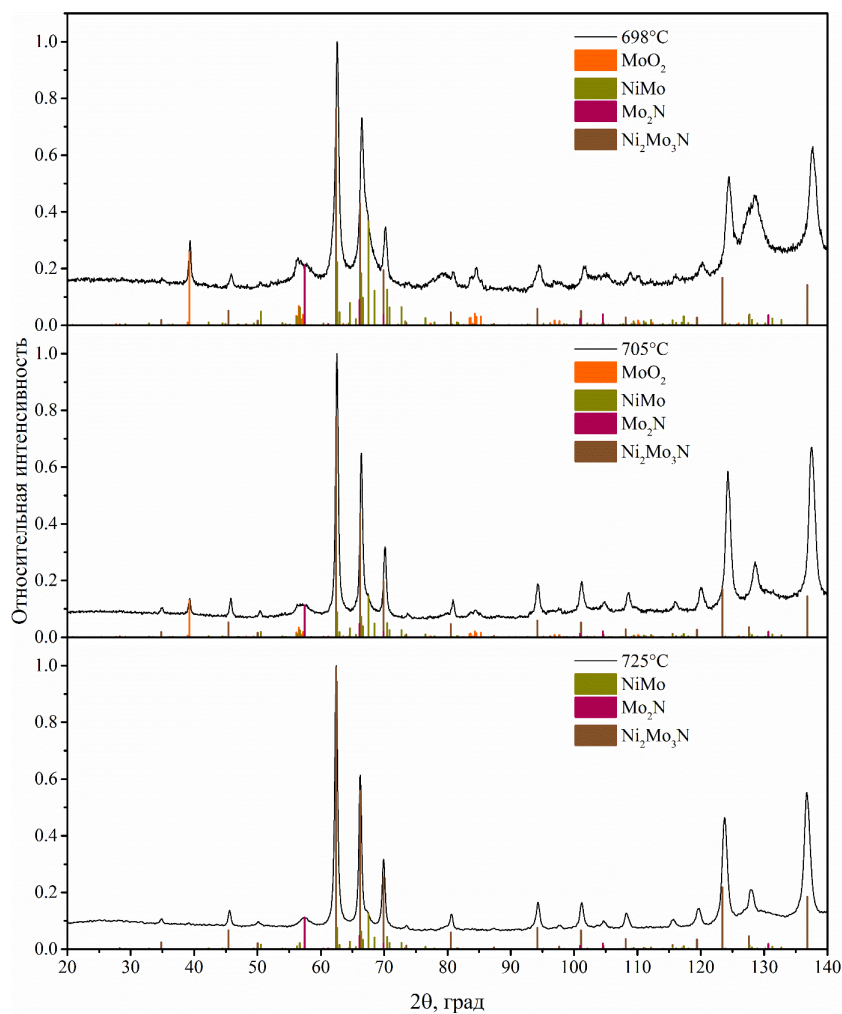


Рисунок 44 – Рентгенограммы образцов, полученных азотированием оксидных прекурсоров в атмосфере 20 % N₂ / 80 % H₂ при различных температурах

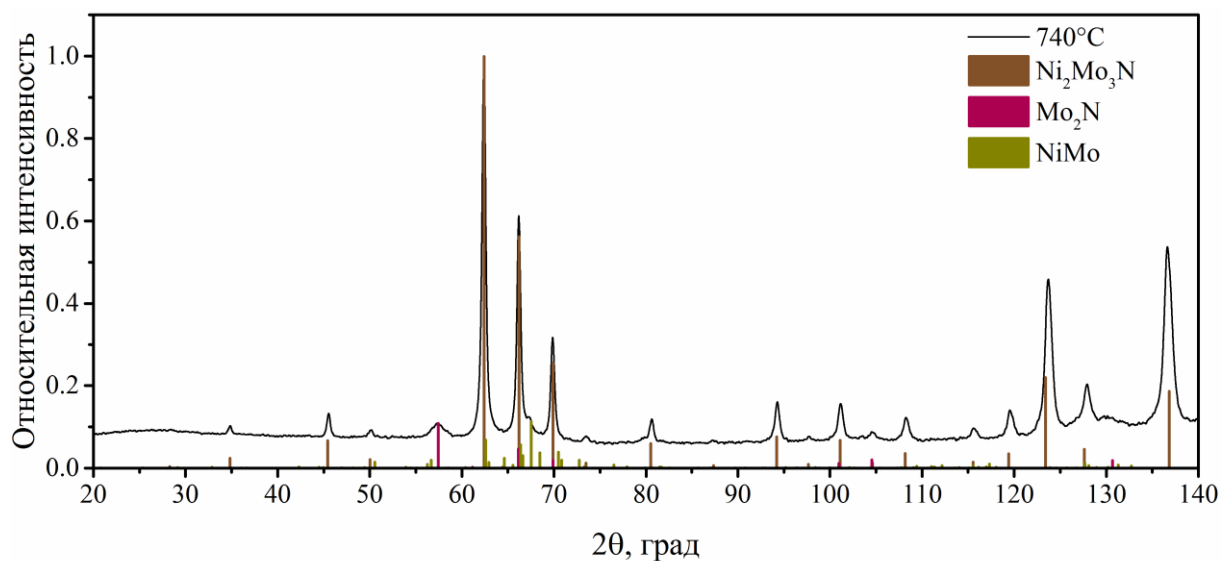


Рисунок 45 – Рентгенограмма образца, полученного азотированием оксидных прекурсоров в атмосфере 20 % N₂ / 80 % H₂ при 740 °С

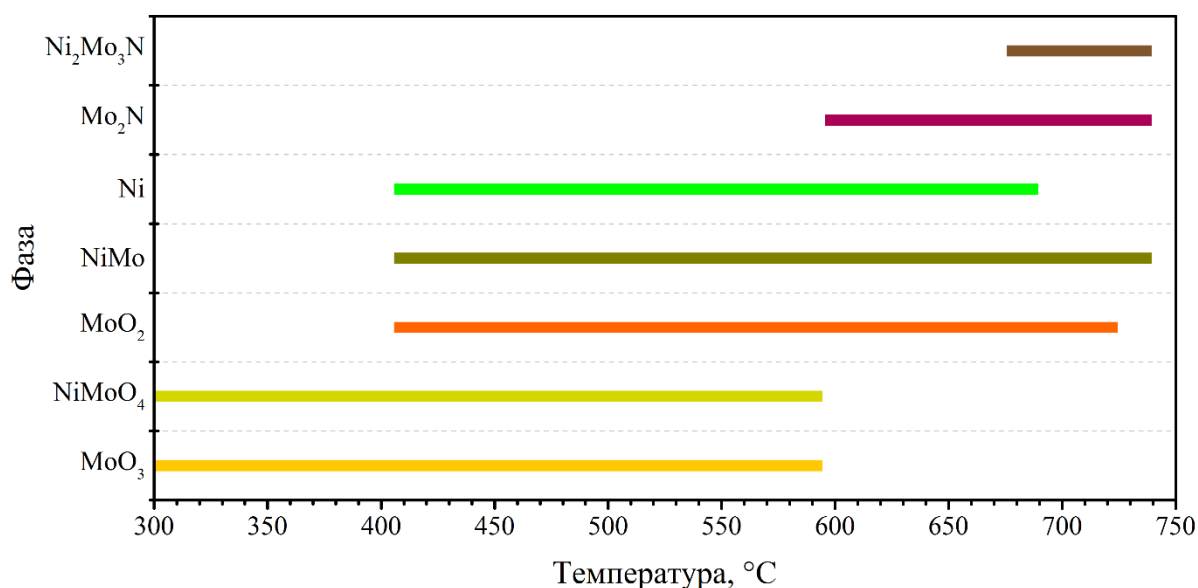
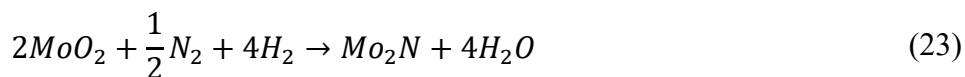


Рисунок 46 – Схематическое изображение фаз, присутствующих в образце при различных температурах в ходе термообработки в атмосфере 20 % N₂ / 80 % H₂ в режиме линейного нагрева

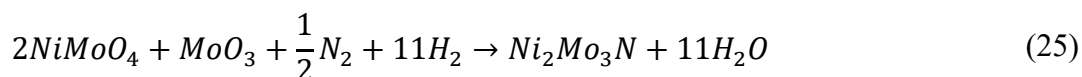
Исходя из результатов анализа образцов, восстановленных при различных температурах, методом рентгеновской дифракции, можно сделать вывод о предположительном механизме протекания реакций получения нитрида Ni₂Mo₃N. Исходный прекурсор состоит из оксидов NiMoO₄ и MoO₃, которые в ходе первого этапа превращения восстанавливаются до Ni, NiMo и MoO₂ по реакции:



На втором этапе происходит дальнейшее восстановление образца с одновременным азотированием. При этом азотирование происходит только оксида молибдена с образованием нитрида по реакции (23), а образование нитрида Ni₂Mo₃N происходит в твёрдой фазе по реакции (24).



Таким образом, образование нитрида Ni₂Mo₃N происходит по суммарной реакции:

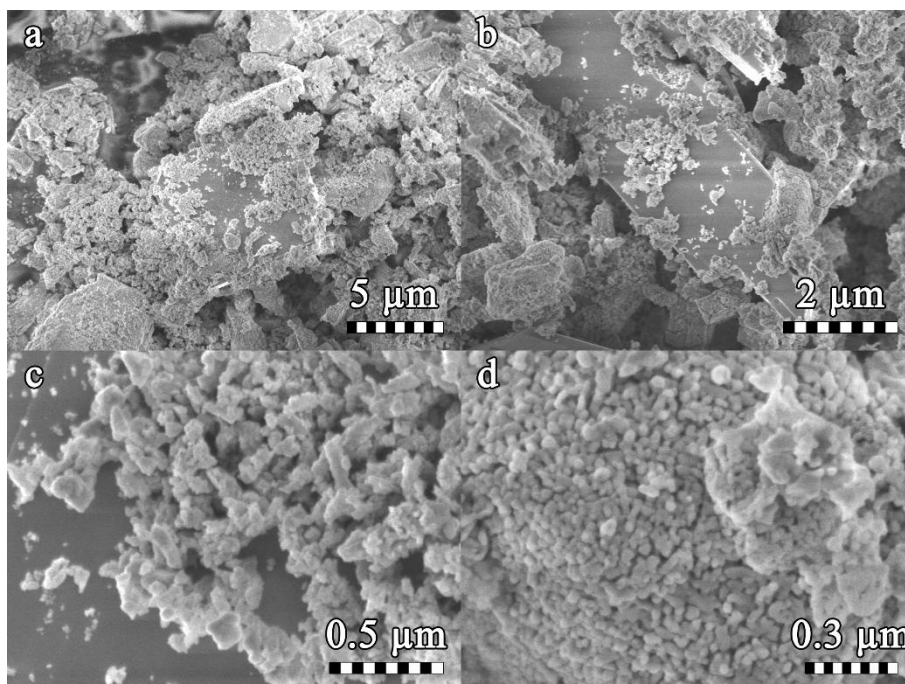


Данная схема образования нитрида хорошо согласуется с экспериментальными данными. В частности, в таблице 9 показаны результаты сравнения изменения массы образца при протекании реакции азотирования, полученные в результате термогравиметрического анализа, с данными, рассчитанными по реакциям (22) – (24). Видно, что изменения массы соответствуют экспериментальным, за исключением небольшого различия в изменении массы по суммарной реакции образования нитрида (25). Это может быть объяснено присутствием в исходном прекурсоре кристаллогидрата $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а также тем фактом, что при описанных условиях в конечном образце присутствуют незначительные примеси NiMo и Mo_2N , что говорит о неполном протекании реакции (24).

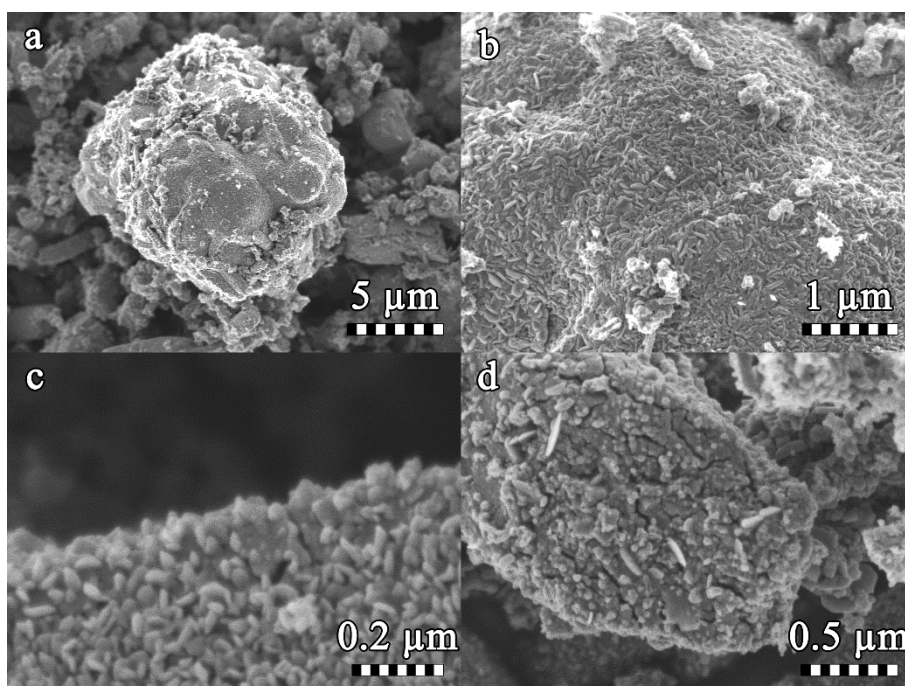
Таблица 9 – Сравнение результатов изменения массы при протекании реакции азотирования оксидных прекурсоров

Уравнение реакции	Температурный интервал, °C	Изменение массы по данным термогравиметрии, %	Изменение массы, рассчитанное по реакциям, %
(22)	300 – 595	19,56	19,27
(23), (24)	595 – 750	8,68	8,60
(25)	25 – 750	29,25	27,87

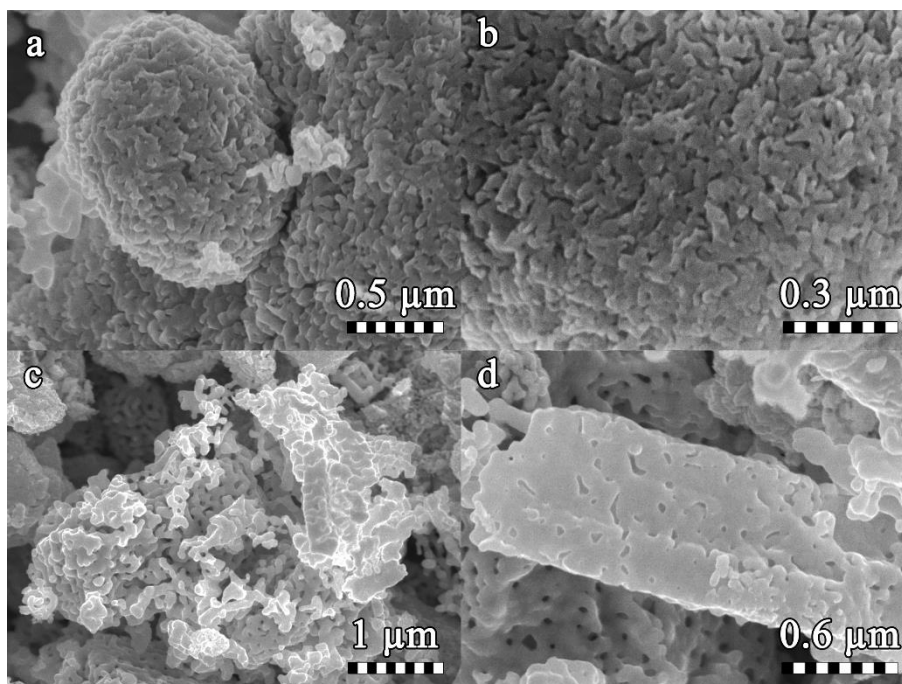
Результаты анализа изменения морфологии образца в зависимости от температуры обработки показаны на рисунках 47 – 49. Съёмка микрофотографий проводилась для образцов, полученных при 300, 595 и 750°C, что соответствует минимумам на термогравиметрической кривой зависимости скорости изменения веса от температуры. Образец, полученный при 300°C (рисунок 47), состоит из двух видов частиц: пластинчатых с размером от 5 до 10 μm и наночастиц, находящихся как отдельно, так и в виде агрегатов. При 595°C (рисунок 48) можно также видеть 2 типа морфологий частиц в образце: агрегаты игольчатых частиц и игольчатые частицы в матрице более крупных частиц неправильной формы. Образец, полученный при 750°C (рисунок 49), состоит только из частиц с пористой структурой.



а) увеличение $\times 7200$; б) увеличение $\times 21000$; в) увеличение $\times 84000$; г) увеличение $\times 117000$
 Рисунок 47 – Микрофотографии образца оксидного прекурсора, обработанного в атмосфере
 $20\% \text{ N}_2/\text{H}_2$ при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$



а) увеличение $\times 7200$; б) увеличение $\times 36000$; в) увеличение $\times 170000$; г) увеличение $\times 72000$
 Рисунок 48 – Микрофотографии образца оксидного прекурсора, обработанного в атмосфере
 $20\% \text{ N}_2/\text{H}_2$ при температуре $595\text{ }^\circ\text{C}$



а) увеличение $\times 72000$; б) увеличение $\times 143000$; в) увеличение $\times 36000$; г) увеличение $\times 72000$
 Рисунок 49 – Микрофотографии образца оксидного прекурсора, обработанного в атмосфере 20 % N_2/H_2 при температуре 750 °C

Форма частиц, полученных при обработке прекурсора при 300 °C, говорит о наличии триоксида молибдена, имеющего анизотропную орторомбическую структуру. Энергодисперсионная спектроскопия с участков этих частиц показала (рисунок 50), что они обеднены никелем, что подтверждает сделанное предположение. Соотношение Ni/Mo наночастиц на рисунке 47 близка к 1 (рисунок 50), что, учитывая результаты рентгеновской дифракции, говорит об образовании частиц $NiMoO_4$. Энергодисперсионный анализ агрегатов игольчатых частиц, полученных при 595 °C (рисунок 48, 51), показал, что они обеднены никелем. Учитывая фазовые превращения, о которых говорилось ранее, можно сделать вывод о том, что игольчатые частицы представляют собой MoO_2 , восстановленный из MoO_3 . Второй тип частиц этого образца состоит из частиц MoO_2 в матрице более крупных частиц Ni и NiMo. Образец, полученный при более высокой температуре состоит только из пористых частиц Ni_2Mo_3N (рисунок 49).

Электронное изображение 4

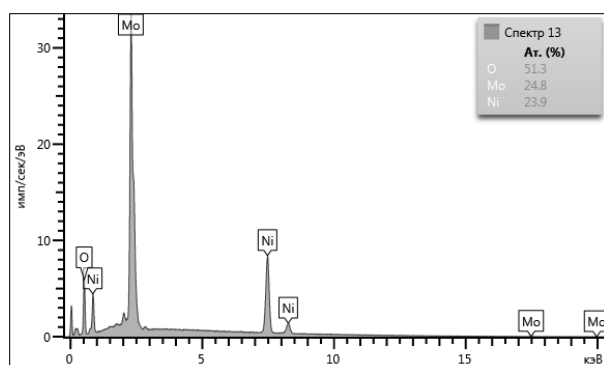
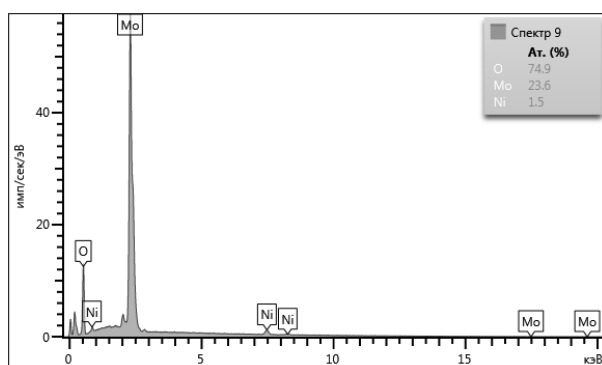
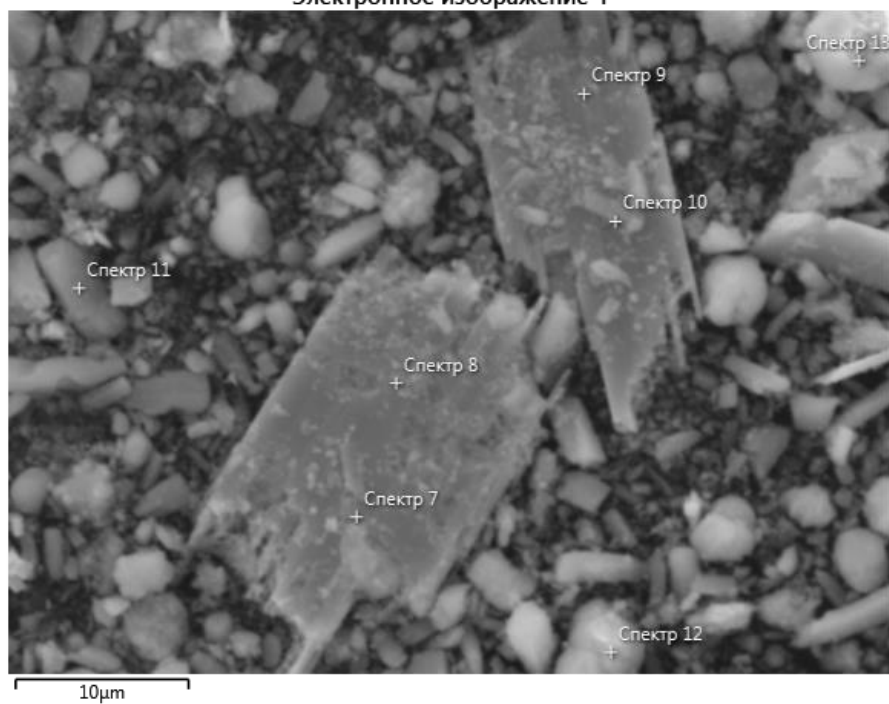


Рисунок 50 – Результаты энергодисперсионной спектроскопии образца оксидного прекурсора, обработанного в атмосфере 20 % N₂/H₂ при температуре 300 °C

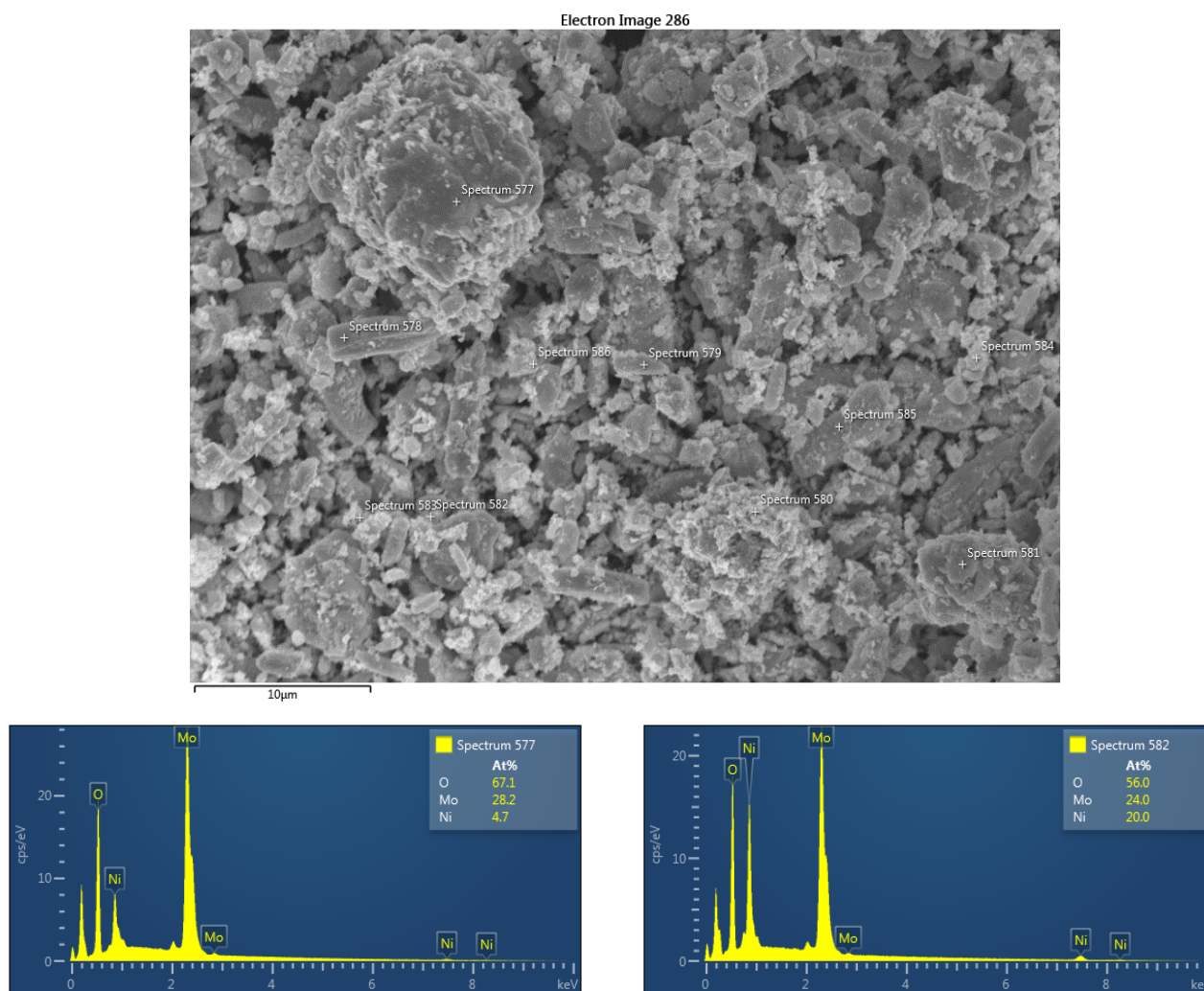


Рисунок 51 – Результаты энергодисперсионной спектроскопии образца оксидного прекурсора, обработанного в атмосфере 20 % N_2/H_2 при температуре 595 °C

Таким образом, использование в качестве исходного прекурсора оксидного образца, состоящего из фаз $NiMoO_4$ и MoO_3 , позволило провести комплексный анализ фазообразования в ходе получения нитрида Ni_2Mo_3N . Изменение массы образца, определённое по полученным реакциям, хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в ходе термогравиметрического анализа. Для теоретического подтверждения выводов, сделанных в данном разделе, был проведён анализ термодинамики получения нитрида Ni_2Mo_3N по реакции (25).

4.4 Анализ термодинамики получения нитрида Ni_2Mo_3N

Анализ термодинамики получения нитрида Ni_2Mo_3N проводился путём расчёта зависимости изменения стандартной энергии Гиббса от температуры для реакции (25). Расчёт энергии Гиббса проводился по формуле [106]:

$$\Delta_r G^o = 11\Delta_f G_{H_2O}^o + \Delta_f G_{Ni_2Mo_3N}^o - 2\Delta_f G_{NiMoO_4}^o - \Delta_f G_{MoO_3}^o \quad (26)$$

где $\Delta_f G_i^o$ – изменение стандартной энергии Гиббса образования i-го вещества.

В свою очередь, изменения стандартной энергии Гиббса образования $NiMoO_4$, MoO_3 , Ni_2Mo_3N и H_2O рассчитывались по формуле [106]:

$$\Delta_f G_i^o = \Delta_f H_i^o - T\Delta_f S_i^o \quad (27)$$

где $\Delta_f H_i^o$ – изменение энтальпии образования i-го вещества;
 $\Delta_f S_i^o$ – изменение энтропии образования i-го вещества;
 T – температура реакции.

Температурные зависимости изменения энтальпии образования веществ, участвующих в реакции, рассчитывались по формулам [106]:

$$\Delta_f H_{H_2O}^o(T) = \Delta_f H_{H_2O}^o(298) + \int_{298}^T C_{p,H_2O}^o(T)dT - \int_{298}^T C_{p,H_2}^o(T)dT - \frac{1}{2} \int_{298}^T C_{p,O_2}^o(T)dT \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{Ni_2Mo_3N}^o(T) &= \Delta_f H_{Ni_2Mo_3N}^o(298) + \int_{298}^T C_{p,Ni_2Mo_3N}^o(T)dT - 2 \left[\int_{298}^T C_{p,Ni_{fm}}^o(T)dT \right]_{T<631} \\ &- 2 \left[\int_{631}^T C_{p,Ni_{pm}}^o(T)dT \right]_{T>631} - 3 \int_{298}^T C_{p,Mo}^o(T)dT - \frac{1}{2} \int_{298}^T C_{p,N_2}^o(T)dT \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{NiMoO_4}^o(T) &= \Delta_f H_{NiMoO_4}^o(298) + \left[\int_{298}^T C_{p,\alpha NiMoO_4}^o(T)dT \right]_{T<1000} + [\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{NiMoO_4}^o]_{T>1000} \\ &+ \left[\int_{1000}^T C_{p,\beta NiMoO_4}^o(T)dT \right]_{T>1000} - \left[\int_{298}^T C_{p,Ni_{fm}}^o(T)dT \right]_{T<631} \\ &- \left[\int_{631}^T C_{p,Ni_{pm}}^o(T)dT \right]_{T>631} - \int_{298}^T C_{p,Mo}^o(T)dT - 2 \int_{298}^T C_{p,O_2}^o(T)dT \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{MoO_3}^o(T) &= \Delta_f H_{MoO_3}^o(298) + \left[\int_{298}^T C_{p,MoO_3^s}^o(T)dT \right]_{T<1074} + [\Delta_{s \rightarrow l} H_{MoO_3}^o]_{T>1074} \\ &+ \left[\int_{1074}^T C_{p,MoO_3^l}^o(T)dT \right]_{T>1074} - \int_{298}^T C_{p,Mo}^o(T)dT - \frac{3}{2} \int_{298}^T C_{p,O_2}^o(T)dT \end{aligned} \quad (31)$$

где $\Delta_f H_i^o(T)$ – изменение энтальпии образования i-го вещества при температуре T ;

$C_{p,i}^o(T)$ – теплоёмкость при постоянном давлении i -го вещества при температуре T ;

Ni_{fm} – ферромагнитная модификация никеля;

Ni_{pm} – парамагнитная модификация никеля;

$\alpha NiMoO_4$ – α модификация $NiMoO_4$;

$\beta NiMoO_4$ – β модификация $NiMoO_4$;

MoO_3^s – оксид молибдена в твёрдом состоянии;

MoO_3^l – оксид молибдена в жидком состоянии;

$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{NiMoO_4}^o$ – энтальпия фазового перехода α - $NiMoO_4 \rightarrow \beta$ - $NiMoO_4$;

$\Delta_{s \rightarrow l} H_{MoO_3}^o$ – энтальпия плавления оксида молибдена MoO_3 .

Температурные зависимости изменения энтропии образования веществ, участвующих в реакции, рассчитывались по формулам [106]:

$$\Delta_f S_{H_2O}^o(T) = \Delta_f S_{H_2O}^o(298) + \int_{298}^T \frac{C_{p,H_2O}^o(T)}{T} dT - \int_{298}^T \frac{C_{p,H_2}^o(T)}{T} dT - \frac{1}{2} \int_{298}^T \frac{C_{p,O_2}^o(T)}{T} dT \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S_{Ni_2Mo_3N}^o(T) &= \Delta_f S_{Ni_2Mo_3N}^o(298) + \int_{298}^T \frac{C_{p,Ni_2Mo_3N}^o(T)}{T} dT - 2 \left[\int_{298}^T \frac{C_{p,Ni_{fm}}^o(T)}{T} dT \right]_{T < 631} \\ &- 2 \left[\int_{631}^T \frac{C_{p,Ni_{pm}}^o(T)}{T} dT \right]_{T > 631} - 3 \int_{298}^T \frac{C_{p,Mo}^o(T)}{T} dT - \frac{1}{2} \int_{298}^T \frac{C_{p,N_2}^o(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S_{NiMoO_4}^o(T) &= \Delta_f S_{NiMoO_4}^o(298) + \left[\int_{298}^T \frac{C_{p,\alpha NiMoO_4}^o(T)}{T} dT \right]_{T < 1000} + \left[\frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{NiMoO_4}^o}{T_{\alpha \rightarrow \beta}} \right]_{T > 1000} \\ &+ \left[\int_{1000}^T \frac{C_{p,\beta NiMoO_4}^o(T)}{T} dT \right]_{T > 1000} - \left[\int_{298}^T \frac{C_{p,Ni_{fm}}^o(T)}{T} dT \right]_{T < 631} \\ &- \left[\int_{631}^T \frac{C_{p,Ni_{pm}}^o(T)}{T} dT \right]_{T > 631} - \int_{298}^T \frac{C_{p,Mo}^o(T)}{T} dT - 2 \int_{298}^T \frac{C_{p,O_2}^o(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S_{MoO_3}^o(T) &= \Delta_f S_{MoO_3}^o(298) + \left[\int_{298}^T \frac{C_{p,MoO_3^s}^o(T)}{T} dT \right]_{T < 1074} + \left[\frac{\Delta_{s \rightarrow l} H_{MoO_3}^o}{T} \right]_{T > 1074} \\ &+ \left[\int_{1074}^T \frac{C_{p,MoO_3^l}^o(T)}{T} dT \right]_{T > 1074} - \int_{298}^T \frac{C_{p,Mo}^o(T)}{T} dT - \frac{3}{2} \int_{298}^T \frac{C_{p,O_2}^o(T)}{T} dT \end{aligned} \quad (35)$$

где $\Delta_f S_i^o(T)$ – изменение энтропии образования i -го вещества при температуре T ;

$C_{p,i}^o(T)$ – теплоёмкость при постоянном давлении i -го вещества при температуре T ;

Ni_{fm} – ферромагнитная модификация никеля;
 Ni_{pm} – парамагнитная модификация никеля;
 $\alpha NiMoO_4$ – α модификация $NiMoO_4$;
 $\beta NiMoO_4$ – β модификация $NiMoO_4$;
 MoO_3^s – оксид молибдена в твёрдом состоянии;
 MoO_3^l – оксид молибдена в жидком состоянии;
 $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H_{NiMoO_4}^o$ – энтальпия фазового перехода α - $NiMoO_4 \rightarrow \beta$ - $NiMoO_4$;
 $\Delta_{s \rightarrow l} H_{MoO_3}^o$ – энтальпия плавления оксида молибдена MoO_3 .

Изменения энтропии образования веществ при температуре 298 К рассчитывались по формулам [106]:

$$\Delta_f S_{H_2O}^o = S_{m,H_2O}^o - S_{m,H_2}^o - \frac{1}{2} S_{m,O_2}^o \quad (36)$$

$$\Delta_f S_{Ni_2Mo_3N}^o = S_{m,Ni_2Mo_3N}^o - 2S_{m,Ni_{fm}}^o - 3S_{m,Mo}^o - \frac{1}{2} S_{m,N_2}^o \quad (37)$$

$$\Delta_f S_{NiMoO_4}^o = S_{m,\alpha NiMoO_4}^o - S_{m,Ni_{fm}}^o - S_{m,Mo}^o - 2S_{m,O_2}^o \quad (38)$$

$$\Delta_f S_{MoO_3}^o = S_{m,MoO_3^s}^o - S_{m,Mo}^o - \frac{3}{2} S_{m,O_2}^o \quad (39)$$

где $\Delta_f S_i^o$ – изменение энтропии образования i -го вещества;

$S_{m,i}^o$ – мольная энтропия i -го вещества;

Ni_{fm} – ферромагнитная модификация никеля;

Ni_{pm} – парамагнитная модификация никеля;

$\alpha NiMoO_4$ – α модификация $NiMoO_4$;

$\beta NiMoO_4$ – β модификация $NiMoO_4$;

MoO_3^s – оксид молибдена в твёрдом состоянии;

MoO_3^l – оксид молибдена в жидком состоянии.

Как можно видеть из приведённых выше уравнений, при расчёте термодинамики реакции (25) учитывались фазовые переходы 1-го и 2-го рода веществ, участвующих в реакции. Из литературы известно, что при температуре 631 К происходит переход никеля из ферромагнитного в парамагнитное состояние [107]. Плавление триоксида молибдена происходит при температуре 1074 К [108], а фазовый переход α - $NiMoO_4$ в β - $NiMoO_4$ при температуре 1000 К [109].

Значения изменений стандартной энтальпии образования, зависимостей теплоёмкости от температуры, стандартной мольной энтропии веществ, участвующих в реакции, которые использовались при расчётах приведены в таблице 10. Зависимости теплоёмкости от

температуры использовались при расчётах в виде аппроксимирующего полинома вида (40), а в таблице приведены коэффициенты полинома.

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + E \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \quad (40)$$

Таблица 10 – Справочные данные для расчёта термодинамики реакции

Вещество	$\Delta_f H_i^o(298) / \Delta_{tr} H_i^o$, кДж/моль	$S_{m,i}^o(298)$, Дж/(моль·К)	A	B	C	D	E	Ссылка
α -NiMoO ₄	-1026	118	317.15	-639.10	810.90	-320.07	-7.01	[109]
β -NiMoO ₄	5.25	-	-69595.40	116562.39	-72672.19	16041.30	9828.22	
MoO ₃ (s)	-745.17	77.78	93.31	-22.81	52.63	-12.74	-1.42	[110]
MoO ₃ (l)	41.44	-	126.95	-0.000001	7.38E-07	-1.46E-07	-1.10E-07	
H ₂ O(g)	-241.826	188.835	30.09	6.83	6.79	-2.53	0.0821	
Ni(fm)	0	29.87	13.69	82.50	-174.95	161.60	-0.0924	
Ni(pm)	0	-	16.50	18.75	-6.64	1.72	1.87	
Mo(s)	0	28.6	24.73	3.96	-1.27	1.15	-0.170	
H ₂ (g)	0	130.68	33.12	-11.55	11.65	-2.86	-0.160	
N ₂ (g)	0	191.609	26.04	4.15	4.98	-2.63	0.141	[111]
O ₂ (g)	0	205.152	19.16	30.98	-20.66	5.16	0.244	

Таблица 11 – Данные для расчёта термодинамики реакции для фазы Ni₂Mo₃N, полученные в результате расчёта методом теории функционала плотности

Вещество	$\Delta_f H_i^o(298)$, кДж/моль	$S_{m,i}^o(298)$, Дж/(моль·К)	A	B	C	D	E
Ni ₂ Mo ₃ N	-150.50	131.89	122.80	42.11	-24.06	7.35	-1.34

Справочные данные, необходимые для расчёта термодинамики реакции (25), для фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ найти не удалось. В связи с этим был проведён расчёт зависимости теплоёмкости от температуры, а также энергии образования методом теории функционала плотности. Расчёт проводился с использованием метода псевдопотенциала PAW в базисе плоских волн, как это реализовано в программе VASP. Расчёт энергии образования проводился по формуле:

$$H = E(\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}) - 2E(\text{Ni}) - 3E(\text{Mo}) - E(\text{N}) \quad (41)$$

где $E(i)$ – рассчитанная энергия основного состояния i -го вещества.

$E(\text{Ni})$ и $E(\text{Mo})$ были рассчитаны как энергия на атом ГЦК и ОЦК решеток кристаллического никеля (4 атома на ячейку) и молибдена (2 атома на ячейку). $E(\text{N})$ равна половине энергии молекулы N_2 в газовой фазе. Расчеты проводились с учетом спиновой поляризации. Только в случае Ni получен ферромагнитный порядок. Остальные соединения не имеют магнитного порядка. Рассчитанные величины энергий приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты расчёта энергий основных состояний

Соединение	Энергия, эВ
$\text{Ni}_8\text{Mo}_{12}\text{N}_4$	-214.67900
Ni (4 атома)	-21.868536
Mo (2 атома)	-21.899882
N_2	-16.646860

Итого, энергия формирования на одну структурную единицу $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ равна -1.559812 эВ или -150.49894 кДж/моль. Рассчитанное значение постоянной решетки при атмосферном давлении составило 6.6489 Å (экспериментальное значение 6.6340 Å).

Результаты расчёта зависимости теплоёмкости от температуры приведены на рисунке 52.

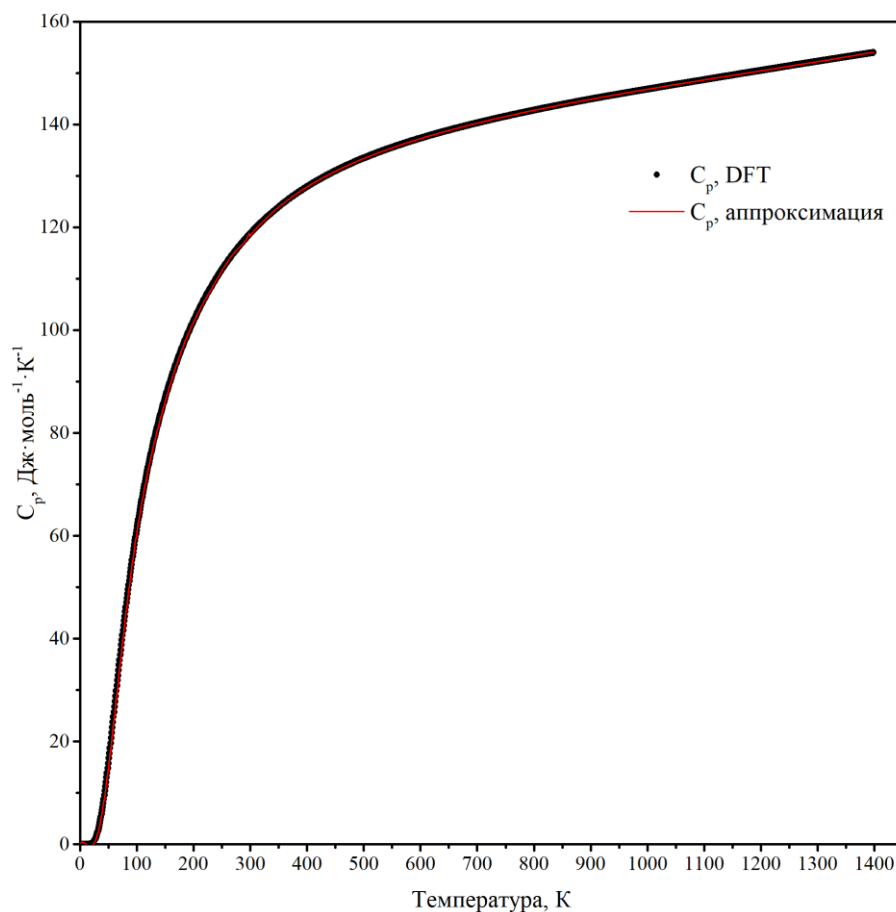


Рисунок 52 – Результаты расчёта зависимости теплоёмкости от температуры, а также кривая аппроксимации полученных данных полиномом (40)

Мольная энтропия фазы при 298 К рассчитывалась по формуле [106]:

$$S_{m, Ni_2Mo_3N}^o = \int_0^{298} \frac{C_{p, Ni_2Mo_3N}^o(T)}{T} dT \quad (42)$$

Полученные в результате расчёта данные, требуемые для расчёта термодинамики реакции получения нитрида, для фазы Ni_2Mo_3N приведены в таблице 11.

В результате расчёта термодинамики реакции (25) была получена кривая зависимости изменения энергии Гиббса от температуры, которая приведена на рисунке 53.

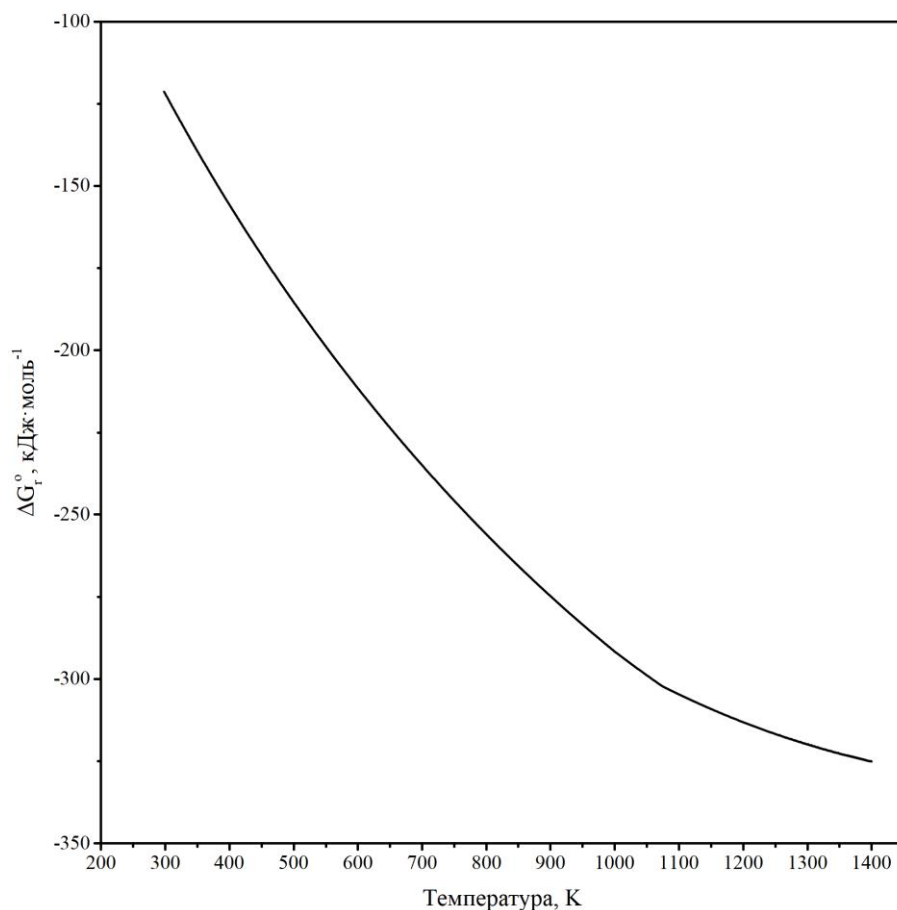


Рисунок 53 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции (25) получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Как видно из результатов расчёта величина изменения энергии Гиббса меньше нуля во всём интервале рассматриваемых температур и уменьшается при увеличении температуры. Таким образом, можно сделать вывод о том, что протекание реакции (25) термодинамически выгодно в интервале температур 298 – 1400 K.

4.5 Сравнительный анализ методов получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Сравнительный анализ методов получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ проводился, исходя из перспективы использования данного материала в качестве катализатора в процессах гидрирования. Основными характеристиками, влияющими на активность нитрида, являются его содержание в конечном продукте, а также величина удельной поверхности получаемого порошка. Так как целью данной работы является разработка экономичного метода производства Ni-Mo нитрида, в сравнении также использовались технико-экономические показатели процессов синтеза. В качестве технико-экономического показателя для сравнения эффективности методов получения нитридов использовались коэффициент использования материалов (КИМ),

температура синтеза нитридных образцов, а также количество основных стадий процесса получения.

Коэффициент использования материалов отражает экономическую эффективность процесса и показывает какая доля материала пошла на изготовление изделия. Так как основную стоимость получаемых в данной работе нитридных образцов составляют входящие в состав металлы Ni и Mo, расчёт КИМ проводился для данных металлов. Для этого вычислялась масса металлов, входящих в состав исходных солей, а также суммарная масса металлов в конечном образце, рассчитанная на основании результатов анализа восстановленных образцов методом рентгеновской дифракции. КИМ вычисляется как отношение полученных величин по формуле:

$$\text{КИМ} = \frac{\sum m_{Me}^{\text{исх}}}{\sum m_{Me}^{\text{прод}}} \quad (43)$$

Температура синтеза нитридных образцов также косвенно связана с экономической эффективностью использованного для получения метода и отражает затраты энергии для получения нитридных образцов. Стоит отметить, что массы получаемых нитридных порошков и время выдержки, используемые в данной работе при получении образцов различными методами, были одинаковые. В связи с этим температуру синтеза возможно использовать как оценочную характеристику, отражающую энергозатраты, необходимые для получения нитридных образцов.

Общее время процесса получения нитридных образцов и количество оборудования напрямую зависят от стадийности используемого процесса. Также увеличение стадийности зачастую приводит к образованию брака изготавливаемой продукции и, в общем случае, следует отдавать предпочтение процессам, использующим минимально возможное число стадий.

В таблице 13 приведены основные характеристики методов получения нитридов, рассматриваемые в настоящей работе, а также характеристики получаемых продуктов.

Как видно из приведённых в таблице данных, метод получения комплексной соли, использующий химическое осаждение из смеси растворов, обладает самыми худшими характеристиками, как с точки зрения свойств полученного продукта, так и с точки зрения технологических параметров. Данный метод обладает наименьшим из рассматриваемых методик КИМ, что указывает на большие потери металлов в ходе получения образцов. Это связано с тем, что процесс осаждения комплексной соли происходит не до конца, а значительная часть ионов металлов остаётся в растворе в виде водорастворимого комплексного соединения, что может привести к дополнительным затратам на утилизацию или рециклинг отходов производства. Использование данного метода также характеризуется максимальной стадийностью процесса из-за необходимости отмывки получаемого продукта. Выход нитридной фазы в восстановленном

образце, полученным данным методом, не превышает 41 вес.%. В связи с перечисленными недостатками данный метод нельзя рекомендовать для получения нитридных катализаторов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Таблица 13 – Сравнение методов получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

Характеристика метода/продукта	Методы получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$			
	Метод восстановления комплексной соли, полученной методом химического осаждения	Метод восстановления комплексной соли, полученной методом высаливания	Метод восстановления комплексной соли, полученной методом изотермической кристаллизации	Метод восстановления оксидов металлов в присутствии азота
Температура синтеза, °C	725	650	650	740
Количество стадий	6	5	4	5
КИМ	0,12	0,88	0,98	0,98
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	5,1	7,8	6,1	5,3
Выход нитридной фазы, %	41	71	82	92

КИМ при использовании для получения нитридных образцов метода высаливания значительно выше КИМ метода осаждения, однако, его значение ниже остальных методов. Это также связано с неполнотой протекания процесса кристаллизации из смеси растворов металлосодержащих солей. Как следствие, при использовании данного метода также неизбежны потери металлов, что негативно отражается на экономичности процесса и может значительно повысить себестоимость продукта. Несмотря на максимальную среди методов удельную поверхность получаемых продуктов, выход нитридной фазы составляет 71 вес.%. Низкий выход нитридной фазы и потери металлов, связанные с неполным протеканием процесса кристаллизации соли, также не позволяет рекомендовать данный метод для получения нитридных катализаторов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$.

Последние два метода характеризуются одинаковым КИМ, близким к единице. Потери металлов в данных методах, вероятнее всего, связаны с потерями материала при осуществлении вспомогательных операций, таких как перемол и транспортировка порошка после процессов выпаривания, прокаливания и восстановления. Метод восстановления оксидных прекурсоров в присутствии азота характеризуется наибольшим выходом нитрида среди всех методов, рассмотренных в работе. Однако, данный метод обладает рядом существенных недостатков.

Высокая температура синтеза нитридов (на 90 °С выше в сравнении с методом восстановления комплексной соли, полученной выпариванием смеси растворов) приводит к увеличенным энергозатратам, а также к снижению удельной поверхности конечного продукта, что связано с активацией процессов спекания. Также данный метод требует дополнительной стадии получения смеси оксидов никеля и молибдена, что увеличивает общую продолжительность процесса получения нитридных образцов и отрицательно влияет на стоимость получаемого продукта.

Таким образом, исходя из вышеприведённого анализа можно сделать вывод, что наиболее оптимальным способом получения нитридных катализаторов является метод восстановления комплексных прекурсоров, полученных с использованием изотермической кристаллизации из смеси металлсодержащих растворов. В свою очередь, для получения восстановленных продуктов с максимальным выходом нитридной фазы и высокой удельной поверхности в качестве исходной никельсодержащей соли следует использовать ацетат никеля. В результате разработки метода получения нитрида Ni_2Mo_3N был получен патент на изобретение и зарегистрировано ноу-хау (приложение А).

4.6 Исследование каталитической активности нитрида Ni_2Mo_3N

4.6.1 Каталитическая активность в реакции метанирования CO_2

Каталитическая реакция гидрирования диоксида углерода до метана, также называемая реакцией Сабатье, проходит согласно уравнению:



Данная реакция представляет интерес для промышленной экологии из-за больших объёмов парниковых газов, ежегодно выбрасываемых в атмосферу, которые вызывают необратимое изменение климата на планете [112]. Так, концентрация углекислого газа в атмосфере за предыдущий век выросла почти на 30 % в сравнении с доиндустриальным периодом с $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $3,86 \cdot 10^{-4}$ [113]. Снижение темпов роста негативного влияния углекислого газа, приводящего к глобальному потеплению, стало результатом тесного многостороннего сотрудничества промышленно развитых стран по вопросу снижения выбросов CO_2 в атмосферу. Одним из наиболее ярких результатов стало заключение Киотского протокола к Рамочной конвенции ООН, устанавливающего для стран, ратифицировавших данный протокол, обязательство по снижению выбросов парниковых газов.

Работы по снижению выбросов углекислого газа в атмосферу ведутся в двух основных направлениях: снижение количества используемого углеводородного топлива за счёт повышения энергоэффективности технологий, а также использования возобновляемых источников энергии; разработка технологий поглощения и переработки выделяемого в промышленности углекислого газа. На сегодняшний день CO_2 используется в качестве химического сырья для производства мочевины, салициловой кислоты и поликарбонатов [114]. Однако это составляет лишь долю процента от суммарного количества промышленных выбросов. В связи с этим, использование процесса Сабатье представляется перспективным для конверсии углекислого газа в энергетически ценный продукт – метан.

Помимо перспективы использования реакции метанирования углекислого газа для снижения выбросов CO_2 , данная реакция представляет интерес для промышленного производства аммиака. Так, содержание углекислого газа в синтез-газе регламентировано на уровне 5 ppm [115], в связи с тем, что он служит ядом для катализатора синтеза аммиака. В связи с этим в промышленности для тонкой очистки водорода от углекислого газа применяют реакцию метанирования. Помимо этого, реакция метанирования рассматривается НАСА для применения в условиях пилотируемой миссии к Марсу [116]. При использовании водорода, доставленного на планету с Земли, использование реакции метанирования позволит получать топливо и воду из диоксида углерода, содержащегося в атмосфере планеты [117].

Реакция метанирования CO_2 термодинамически выгодна при комнатной температуре, однако, восстановление углерода до метана требует изменения состояния восьми электронов, что несёт значительные ограничения по скорости реакции. Таким образом, для осуществления реакции требуется применение катализатора. Основным катализатором, используемым на сегодняшний день, является никель, нанесённый на оксид алюминия. В связи с этим в данной работе активность нитридного катализатора сравнивалась с никелевым.

Результаты исследования каталитических свойств образцов Ni и $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в реакции метанирования CO_2 представлены в таблицах 14 – 19. Основными продуктами являются CO и метан. В незначительных количествах образуется также этан.

Таблица 14 – Каталитические характеристики образца Ni. Объем катализатора – 1 см³, объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.52 с.

T, °C	Состав реакционной смеси, об. %					X,%	Селективности, %			Выход CH ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					CO	CH ₄	C ₂ H ₆		
	CO ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆						
350	2.81	1.71	0.08	1.08	0.001	40.4	6.6	93.2	0.2	37.7	101.9
350	2.81	1.71	0.08	1.07	0.001	40.2	6.7	93.1	0.2	37.4	101.7
325	2.81	1.74	0.06	1.11	0.001	40.2	4.9	94.5	0.5	38.0	104.0

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO_2 , %; Б – баланс по углероду, %.

Таблица 15 – Каталитические характеристики образца Ni. Объем катализатора – 0.05 см³, объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.025 с.

T, °C	Состав реакционной смеси, об. %					X,%	Селективности, %			Выход CH ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					CO	CH ₄	C ₂ H ₆		
	CO ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆						
350	2.71	2.06	0.46	0.38	0.001	29.4	54.2	45.6	0.2	13.4	107.3

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO₂,%; Б – баланс по углероду, %.

Таблица 16 – Каталитические характеристики образца Ni. Объем катализатора – 0.025 см³, объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.013 с.

T, °C	Состав реакционной смеси, об. %					X,%	Селективности, %			Выход CH ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					CO	CH ₄	C ₂ H ₆		
	CO ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆						
350	2.73	2.16	0.51	0.22	0.001	25.1	69.8	30.0	0.3	7.5	105.7

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO₂,%; Б – баланс по углероду, %.

Таблица 17 – Каталитические характеристики образца Ni. Объем катализатора – 0.025 см³, объемная скорость – 9.6 л/ч; время контакта – 0.0093 с.

T, °C	Состав реакционной смеси, об. %					X,%	Селективности, %			Выход CH ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					CO	CH ₄	C ₂ H ₆		
	CO ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆						
350	3.00	2.50	0.56	0.14	0.001	21.9	79.5	20.2	0.3	4.4	106.8
350	3.00	2.46	0.55	0.13	0.001	21.8	80.4	19.3	0.3	4.2	105.7

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO₂,%; Б – баланс по углероду, %.

На основе данных, полученных при времени контакта 0,0093 с, можно оценить активность катализатора благодаря малым значениям конверсии углекислого газа. В результате оценки получилось:

$$w = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/(г·с)}.$$

Таблица 18 – Каталитические характеристики образца Ni₂Mo₃N. Объем катализатора – 1 см³, объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.52 с.

Т, °С	Состав реакционной смеси, об. %					Х,%	Селективности, %			Выход СН ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					СО	СН ₄	С ₂ Н ₆		
	СО ₂	СО ₂	СО	СН ₄	С ₂ Н ₆						
350	2.73	2.15	0.54	0.16	0.005	25.0	75.7	22.9	1.4	5.7	105.2
350	2.73	2.15	0.55	0.16	0.005	25.3	76.0	22.6	1.4	5.7	105.3

325	2.73	2.24	0.51	0.11	0.005	22.0	80.3	18.1	1.6	3.4	105.3
-----	------	------	------	------	-------	------	------	------	-----	-----	-------

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO₂,%; Б – баланс по углероду, %.

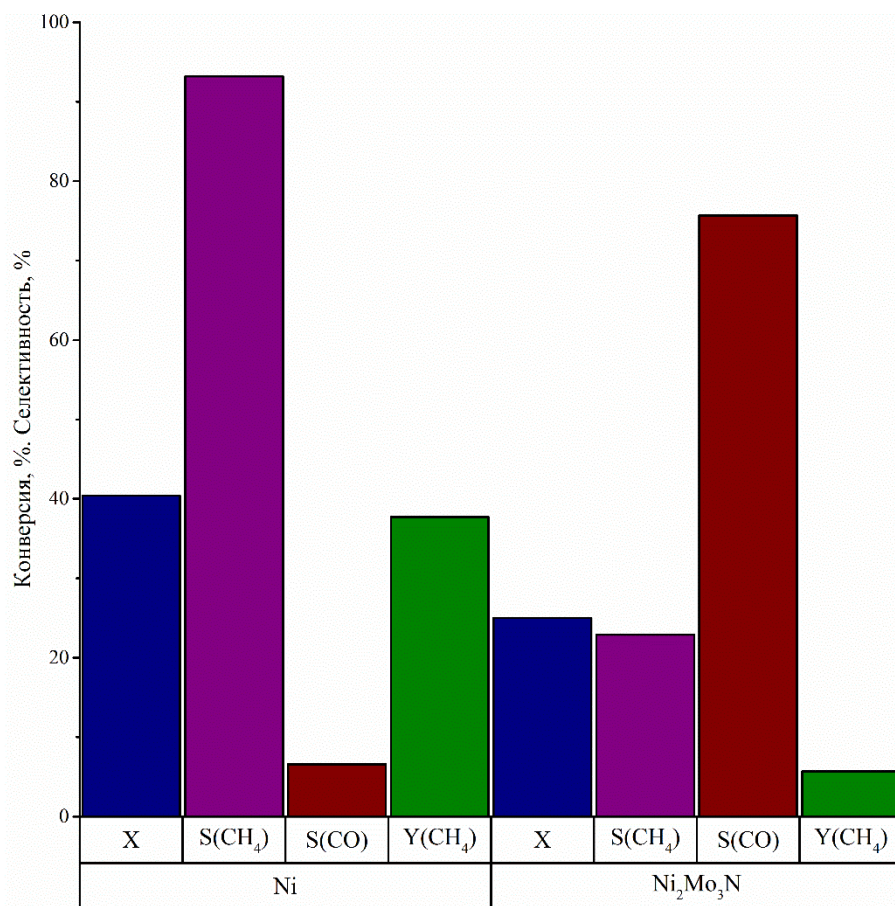
Таблица 19 – Каталитические характеристики образца Ni₂Mo₃N. Объем катализатора – 0.5 см³, объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.26 с.

T, °C	Состав реакционной смеси, об. %					X,%	Селективности, %			Выход CH ₄ , %	Б,%
	исх.	после реакции					CO	CH ₄	C ₂ H ₆		
	CO ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆						
350	2.82	2.07	0.75	0.09	0.003	28.8	89.1	10.1	0.7	2.9	102.9
350	2.82	2.14	0.77	0.09	0.003	28.7	88.6	10.7	0.7	3.1	106.0
300	2.82	2.40	0.49	0.05	0.003	18.5	90.6	8.3	1.1	1.5	103.9

T – температура реакции, °C; X – конверсия CO₂,%; Б – баланс по углероду, %.

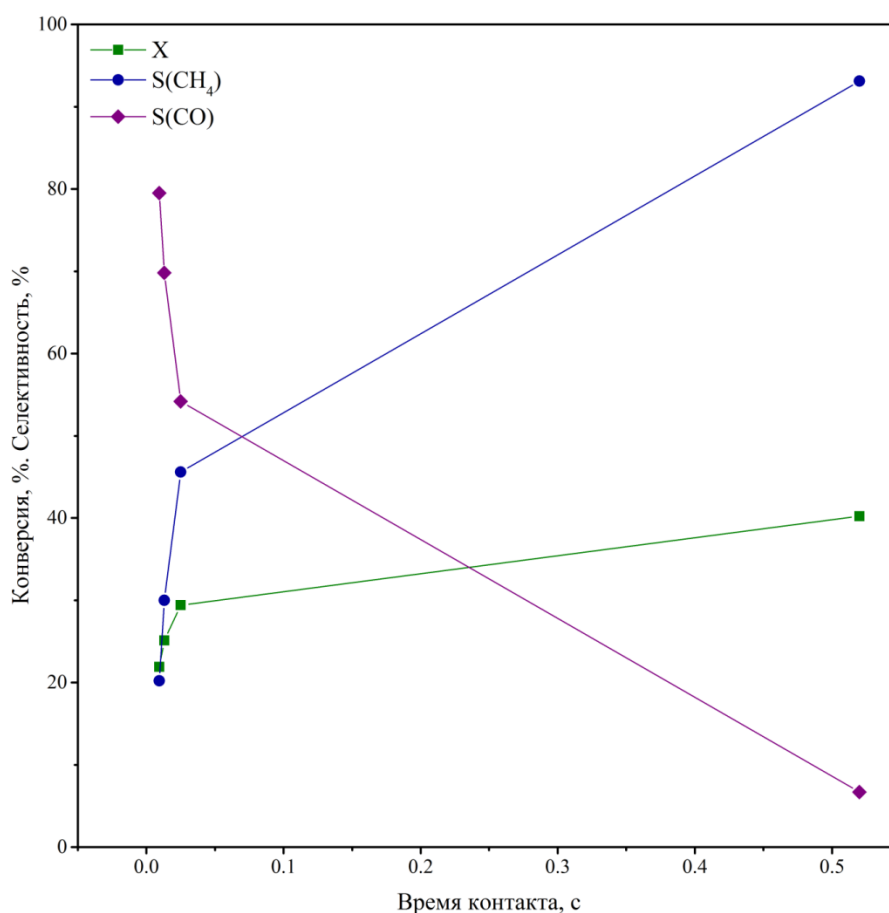
Каталитические свойства всех образцов исследовали при 350°C и времени контакта 0.52 с. Из сравнения каталитических свойств в данных условиях (рисунок 54) видно, что Ni₂Mo₃N уступает никелевому образцу по активности: конверсия CO₂ для него не превышает 30%, а выход метана – 5.7%, в то время как для никелевого образца конверсия углекислого газа выше 40%, а выход метана выше 35%.

С уменьшением времени контакта в целом для этих катализаторов наблюдается снижение конверсии CO₂ и селективности по метану, в то время как селективность по CO увеличивается (рисунок 55). Снижение селективности по метану и рост селективности по CO с уменьшением времени контакта свидетельствует в пользу последовательного восстановления CO₂ до CO и затем CO до метана.



X – конверсия CO₂, S(CH₄) – селективность по метану, S(CO) – селективность по монооксиду углерода, Y(CH₄) – выход метана

Рисунок 54 – Сравнение каталитических свойств образцов: объем катализатора – 1 см³,
объемная скорость – 6.9 л/ч; время контакта – 0.52 с



X – конверсия CO₂, S(CH₄) – селективность по метану, S(CO) – селективность по монооксиду углерода

Рисунок 55 – Зависимость каталитических характеристик образца Ni от времени контакта при 350 °C

Таким образом, нитрид Ni₂Mo₃N обладает каталитической активностью в реакции метанирования CO₂, однако, он уступает в активности в данной реакции никелевому катализатору.

4.6.2 Каталитическая активность в реакции разложения аммиака

Процесс разложения аммиака происходит по реакции:



Данная реакция является потенциально привлекательной для получения чистого водорода, свободного от примесей из оксида углерода, для использования в водородных топливных

ячейках. Как известно, водород является наиболее чистым топливом, продуктом сгорания которого является вода. Низкотемпературные топливные ячейки с использованием протонно-обменной мембраны позволяют достигать эффективности преобразования химической в электрическую энергию, составляющей 40 – 60 % [118]. Однако, коммерциализация топливных ячеек для использования в автопромышленности сдерживается из-за проблем, связанных с доставкой и хранением водорода, а также разработкой стабильного и эффективного катализатора для производства водорода либо непосредственно на автотранспорте, либо на заправочных станциях [119]. Одним из претендентов на роль вещества, используемого для хранения водорода, является аммиак. По сравнению с другими материалами, предлагающимися для этих целей, аммиак обладает относительно высоким объёмным содержанием водорода, хорошо развитую инфраструктуру для производства, хранения и перевозки, а также относительно низкими температурами диссоциации [120]. Помимо этого, в отличие от водорода, полученного путём паровой конверсии углеводородного сырья, при разложении аммиака не образуется оксидов углерода, которые являются ядами для катализаторов, используемых в топливных ячейках [121].

Как следует из концепции использования аммиака для хранения и транспортировки водорода, ключевым процессом в технологии является эффективность его каталитического разложения на целевые продукты. Стоимость произведённого водорода напрямую зависит от активности используемых катализаторов. В связи с этим, разработка эффективного катализатора разложения аммиака представляется перспективным для энергетического комплекса будущего. В настоящий момент экспериментально было установлено, что наиболее эффективным катализатором разложения аммиака является рутений, нанесённый на углеродные нанотрубки [122]. Однако широкое использование рутениевых катализаторов сдерживается из-за ограниченной распространённости и высокой стоимости данного металла. Таким образом возможная замена рутения более дешёвыми, но не менее эффективными катализаторами позволит значительно снизить себестоимость производимого водорода.

Помимо использования реакции разложения аммиака для хранения и транспортировки водорода, данная реакция нашла применение в промышленности для создания контролируемых защитных восстановительных атмосфер H_2/N_2 в металлургии при химико-термической обработке металлов и сплавов [123]. Катализаторы для данных процессов должны быть достаточно активными и дешёвыми.

Ещё одним применением является очистка газов, полученных обработкой угля или биомассы [124]. Азотсодержащие компоненты, содержащиеся в углях и биомассе, при обработке перерабатываются в аммиак (обычно порядка 0,5 – 2 % N). При этом образовавшийся аммиак следует удалять перед дальнейшей переработкой газов, так как он негативно воздействует на используемые катализаторы и загрязняет окружающую среду. Использование реакции

разложения для этих целей представляется идеальным вариантом, так как полученный водород служит дополнительным источником энергии при сжигании газообразного топлива. Катализаторы для этого процесса должны отличаться высокой устойчивостью к обычным каталитическим ядам, таким как сера.

В настоящей работе для анализа активности нитридов в реакции разложения аммиака использовались образцы, полученные с использованием методов изотермической кристаллизации и высаливания. Для каждого метода образцы получались с использованием в качестве исходной никельсодержащей соли нитрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и ацетата $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Данные образцы значительно отличаются удельной поверхностью и содержанием нитридной фазы (таблицы 7 и 8).

Результаты исследования приведены на рисунке 56 и в таблице 20. Зависимость конверсии от температуры нитридных катализаторов имеет схожий вид с температурой начала превращения, равной 400 °С, и полной конверсией аммиака при 650 °С. Различие заметно только при промежуточных температурах. При этом активность катализаторов уменьшается в ряду: NiMoN-ацетат-выпаривание > NiMoN-нитрат-высаливание > NiMoN-ацетат-высаливание > NiMoN-нитрат-выпаривание. Полученная зависимость хорошо согласуется с физико-химическими характеристиками образцов. Так, наиболее активной фазой, отвечающей за активность образцов, является фаза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$. При увеличении содержания нитридной фазы на 37 %, конверсия аммиака при 550 °С увеличивается почти в 2 раза, что демонстрируется на примере образцов, полученных с использованием метода изотермической кристаллизации. Фазовый состав образцов, полученных с использованием высаливания, идентичен, а разница в активности вызвана различной удельной поверхностью данных образцов.

Таблица 20 – Результаты зависимости конверсии аммиака от температуры для различных катализаторов при атмосферном давлении

Температура, °С	Конверсия аммиака для различных катализаторов, %				Fe
	NiMoN $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Выпаривание	NiMoN $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Высаливание	NiMoN $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Высаливание	NiMoN $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Выпаривание	
300	0	0	0	0	0
350	0	0	0	0	0
400	1	2	1	0	0
450	7	8	3	2	0
500	29	22	12	9	6
550	83	75	52	39	25
600	100	100	100	94	40
650	100	100	100	100	37
700	100	100	100	100	65
750	100	100	100	100	89

800	100	100	100	100	98
850	100	100	100	100	100
900	100	100	100	100	100

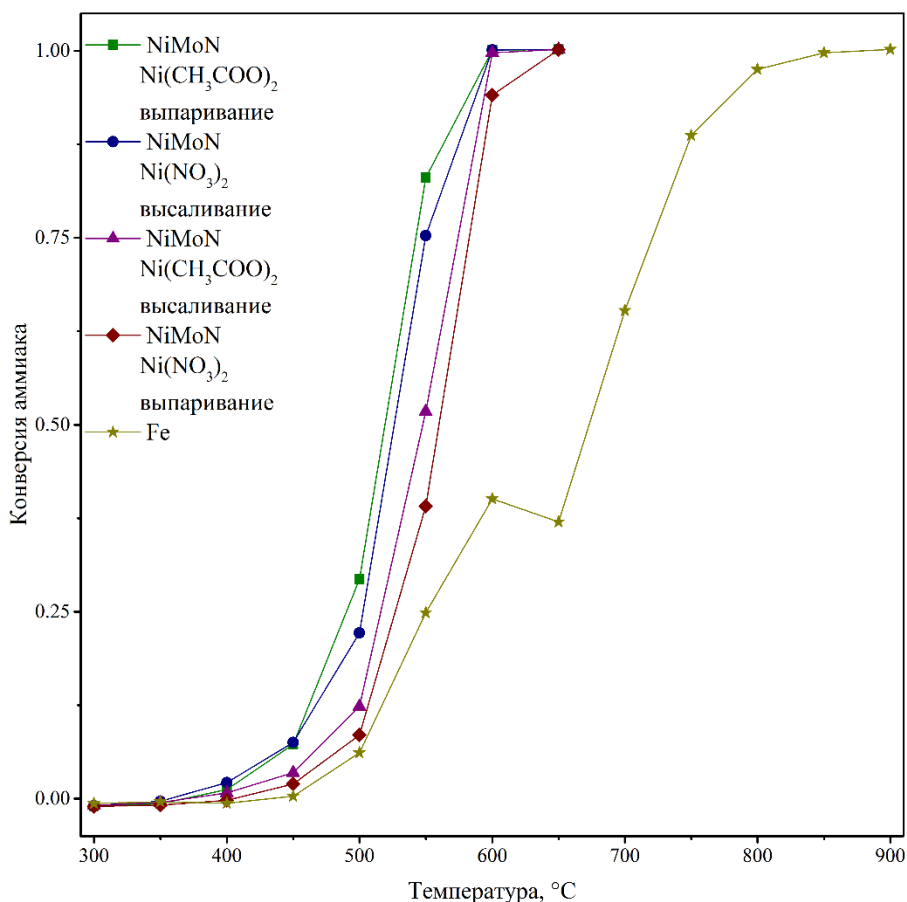


Рисунок 56 – Зависимость конверсии аммиака от температуры для различных катализаторов при атмосферном давлении. Расход аммиака: 36 мл/мин; Время контакта: 0,167 с

4.6.3 Каталитическая активность в реакции деоксигенации стеариновой кислоты

Реакция деоксигенации стеариновой кислоты имеет высокую практическую ценность для возобновляемой энергетики, так как служит основной модельной реакцией получения ценных углеводородных продуктов в виде биотоплива 3-го поколения [125].

Существует распространённое мнение, что из-за роста населения Земли, а также постоянного технологического прогресса, в результате которого увеличивается количество устройств, происходит постоянное увеличение потребности в энергии [126, 127]. В связи с этим резко встаёт вопрос поиска альтернативных источников энергии. Основными требованиями, предъявляемыми к таким источникам, являются возобновляемость, экологичность и низкая стоимость.

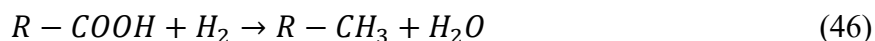
Биотопливо принято классифицировать по источнику происхождения. В первую группу (так называемое биотопливо первого поколения) входят углеводороды, полученные из пищевого сырья. В основном это биоэтанол, полученный из зерна или сахарного тростника, биодизель из соевых бобов, рапсового масла или пальмового масла [128]. Основными недостатками биотоплива первого поколения являются низкая продуктивность обрабатываемой земли – только незначительная часть образующейся биомассы используется для производства биотоплива, а также конкуренция с пищевой промышленностью по использованию земельной площади [129].

Ко второму поколению относится биотопливо, полученное из лигноцеллюлозной биомассы. Лигноцеллюлоза в значительном количестве содержится в биомассе растительного происхождения. Это основной компонент стенок клеток. В сравнении с биотопливом первого поколения, использование лигноцеллюлозной биомассы лишено вышеуказанных недостатков: эффективность использования земли увеличивается, так как большая часть произведённой биомассы идёт на получение биотоплива; для производства биотоплива используются менее прихотливые растения, что позволяет избежать конкуренции с пищевой промышленностью. Ключевым недостатком технологий биотоплива второго поколения является сложность методов переработки биомассы, содержащей лигнин, что негативно отражается на стоимости производимого сырья [130].

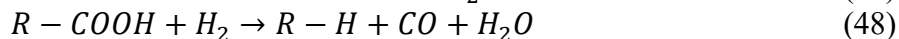
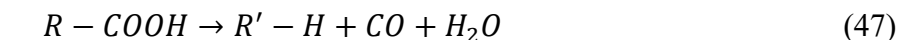
Биотопливо третьего поколения получают из биомассы водорослей. Получаемое топливо сочетает в себе достоинства топлив предыдущих поколений, что делает его привлекательным с коммерческой точки зрения. Получаемое после обработки биомассы водорослей сырьё состоит в основном из триглицеридов и жирных кислот. Жирные кислоты это карбоновые кислоты с длинными алифатическими цепочками, которые могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными [131]. Насыщенные жирные кислоты не содержат двойных углерод-углеродных связей. Среди насыщенных жирных кислот, содержащихся в сырье биотоплива, следует отметить пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту и лауриновую кислоту. Жирные кислоты содержат в своём составе карбоксильные группы, значительно снижающие эффективность использования данного сырья в виде топлива. В связи с этим перед использованием требуется дополнительная обработка, заключающаяся в удалении кислорода путём проведения каталитической деоксигенации [125].

Деоксигенация карбоновых кислот может проходить по двум основным механизмам: 1) гидрирование с удалением кислорода в виде воды; 2) декарбонилирование или декарбоксилирование с удалением кислорода в виде оксидов углерода и воды [132]. При этом, трансформация кислот происходит по следующим реакциям:

а) гидрирование:



б) декарбонилирование:



в) декарбоксилирование:



где R – насыщенная функциональная группа;

R' – ненасыщенная функциональная группа

Как видно из приведённых реакций, основными продуктами реакций являются децены и деканы. В связи с этим при проведении анализа каталитической активности в реакции деоксигенации стеариновой кислоты продукты анализировались на наличие данных классов соединений.

Результаты анализа каталитической активности нитридного катализатора в реакции деоксигенации стеариновой кислоты представлены в таблице 21. Также в таблице приведены результаты исследования каталитической активности палладиевых катализаторов в аналогичных условиях [133].

Таблица 21 – Сравнение значений конверсии и селективности нитридных и палладиевых [133] катализаторов в реакции деоксигенации стеариновой кислоты в атмосфере водорода при давлении 14 атм и температуре 350 °С.

Катализатор	Конверсия	Селективность по углеводородным компонентам.	Селективность по гпд ¹	Селективность по одк ²	Селективность по гдц ³
Ni ₂ Mo ₃ N	98,1	68,1	28,7	37,6	1,75
0,5% Pd/Al ₂ O ₃	100	95,1	90,3	4,8	-
5% Pd/Al ₂ O ₃	100	100	91,0	9,0	-
¹ гпд – гептадекан; ² одк – октадекан; ³ гдц – гептадецены.					

Из приведённых результатов видно, что конверсия близка к 100 % для всех катализаторов, однако селективности отличаются значительно для палладиевых и нитридных катализаторов. Так, селективность по углеводородным компонентам для нитридного катализатора составляет 68,1 %, в то время как для палладиевых катализаторов она составляет 95,1 и 100 % при различном содержании палладия. Также наблюдается различное распределение компонентов в продукте реакции. Для палладиевых катализаторов основным компонентом деоксигенации является гептадекан, в то время как на нитридном катализаторе наблюдается образование значительного количества октадекана. Это говорит о сравнимой скорости протекания процессов гидрирования и декарбонилирования/декарбоксилирования по реакциям (46) – (49) на нитридных катализаторах, в то время, как палладиевые катализаторы, в основном оказывают влияние на скорость декарбонилирования/декарбоксилирования.

Выводы

- С использованием современных методов физикохимических исследований, включающих рентгеновскую дифрактометрию, термогравиметрии, ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, газовой масс-спектрометрии, проведен комплексный сравнительный анализ существующих и перспективных методов получения многокомпонентных нитридных соединений на основе переходных металлов с целью выбора оптимальной методики синтеза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$;
- Проведено комплексное изучение физико-химических процессов, происходящих при формировании фазового состава и морфологии нитридных соединений в системе Ni-Mo-N. Показано, что тройной нитрид образуется в твёрдой фазе из нитрида молибдена и интерметаллида NiMo. Нитрид молибдена, в свою очередь образуется в результате восстановления оксидов никеля и молибдена в присутствии азота. Предложенные схемы и реакции образования тройного нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными;
- Проведён расчёт термодинамики получения нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ по реакции, определённой в данной работе. Для расчёта термодинамики был также проведён расчёт термодинамических характеристик нитрида методом теории функционала плотности. Результаты термодинамических расчётов показали, что изменение энергии Гиббса реакции отрицательно в интервале температур от 298 до 1400 K, а протекание реакции термодинамически выгодно в рассмотренном интервале температур;
- Предложена новая методика синтеза нитрида $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ на основе восстановления комплексных азотсодержащих прекурсоров, которая отличается более высокой экономичностью и экологичностью по сравнению с используемыми в настоящее время физическими методами и химическими методами синтеза бинарных нитридов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$;
- Экспериментально показано, что для получения нитридных катализаторов $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ оптимальным с точки зрения достижения наилучших физико-химических свойств является способ, включающий получение комплексных прекурсоров изотермическую кристаллизацию соли из смеси растворов металлосодержащих солей ацетата никеля и аммония молибденовокислого;
- С использованием разработанной методики получены образцы нитрида с содержанием фазы $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ не менее 82 вес.% с удельной поверхностью $6,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Разработанная методика характеризуется наименьшей температурой синтеза нитрида, а также

минимальным числом стадий получения продукта и максимальным коэффициентом использования металлов;

- Полученные результаты по исследованию каталитической активности синтезированных нитридных образцов на основе $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ в различных модельных реакциях гидрирования позволяют рекомендовать их для использования в качестве катализаторов в промышленности.

Таким образом, поставленная в диссертационной работе цель и сформулированные для её достижения научно-технические задачи выполнены в полном объёме.

Список использованных источников

1. Пармон В. Н., Носков А. С., Анфимова Н. П., Шмачкова В. П. Состояние и перспективы развития катализаторной подотрасли и разработок по катализу в России // Катализ в промышленности. – 2006. – Т. 1. – С. 6-20.
2. Голосман Е. З., Кононова Д. Е. Проблемы развития производства катализаторов для азотной и других отраслей промышленности в России // Российский Химический Журнал. – 2006. – Т. L, № 3. – С. 167-172.
3. Навалихина М. Д., Крылов О. В. Гетерогенные катализаторы гидрирования // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 7. – С. 656-687.
4. Coenen J. W. E. Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: I. Background, Aims, Organization and Outline // Applied Catalysis. – 1989. – Т. 54, № 1. – С. 59-63.
5. Borowiecki T., Giecko G., Panczyk M. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: II. Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts in reforming, hydrogenolysis and cracking of n-butane // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Т. 230, № 1-2. – С. 85-97.
6. Oyama S. T. Crystal structure and chemical reactivity of transition metal carbides and nitrides // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – Т. 96, № 2. – С. 442-445.
7. Levy R. B., Boudart M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis // Science. – 1973. – Т. 181, № 4099. – С. 547-549.
8. Volpe L., Boudart M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides // Journal of solid state chemistry. – 1985. – Т. 59, № 3. – С. 332-347.
9. Получение и методы анализа нитридов. / Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С. – Киев: Наукова Думка, 1978. – 320 с.
10. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. / Алексеев А. Г., Бовкун Г. А., Болгар А. С. – Москва: Металлургия, 1986. – 928 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. – Москва: Машиностроение, 2001. – 872 с.
12. Сплавы внедрения. / Гольдшмидт Х. Д. – Москва: Мир, 1971. – 424 с.
13. Alexander A.-M., Hargreaves J. S. J. Alternative catalytic materials: carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys // Chemical Society Reviews. – 2010. – Т. 39, № 11. – С. 4388-4401.
14. Villasana Y., Escalante Y., Rodríguez Nuñez J. E., Méndez F. J., Ramírez S., Luis-Luis M. Á., Cañizales E., Ancheyta J., Brito J. L. Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using

alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts // *Catalysis Today*. – 2014. – Т. 220–222. – С. 318-326.

15. Wang H. M., Li W., Zhang M. H. New approach to the synthesis of bulk and supported bimetallic molybdenum nitrides // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Т. 17, № 12. – С. 3262-3267.

16. Наноматериалы. / Рыжонков Д. И., Лёвина В. В., Дзидзигури Э. Л. – 2 изд. – Москва: Бином, 2010. – 365 с.

17. Prior T. J., Battle P. D. Facile synthesis of interstitial metal nitrides with the filled β -manganese structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – Т. 172, № 1. – С. 138-147.

18. Prior T. J., Oldham S. E., Couper V. J., Battle P. D. Ferromagnetic Nitrides with the Filled β -Mn Structure: $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{Mo}_3\text{N}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Т. 17, № 7. – С. 1867-1873.

19. Primo V., Sapiña F., Sanchis M. J., Ibáñez R., Beltrán A., Beltrán D. Fast synthesis of single-phased 110 K bismuth superconductor by freeze-drying of acetic precursors. Kinetic role of calcium and copper oxides // *Solid State Ionics*. – 1993. – Т. 63–65. – С. 872-882.

20. Alconchel S., Sapina F., Beltran D., Beltran A. A new approach to the synthesis of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Т. 9, № 3. – С. 749-755.

21. Bem D. S., Gibson C. P., zur Loye H.-C. Synthesis of intermetallic nitrides by solid-state precursor reduction // *Chemistry of Materials*. – 1993. – Т. 5, № 4. – С. 397-399.

22. Kojima R., Aika K.-i. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 1. Preparation and characterization // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Т. 215, № 1–2. – С. 149-160.

23. McKay D., Hargreaves J. S. J., Rico J. L., Rivera J. L., Sun X. L. The influence of phase and morphology of molybdenum nitrides on ammonia synthesis activity and reduction characteristics // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Т. 181, № 2. – С. 325-333.

24. Hargreaves J. S. J., Mckay D. A comparison of the reactivity of lattice nitrogen in $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ and $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2009. – Т. 305, № 1-2. – С. 125–129.

25. Jacobsen C. J. H. Novel class of ammonia synthesis catalysts // *Chemical Communications*. – 2000.10.1039/B002930K № 12. – С. 1057-1058.

26. Zhang H., Zhao Z., Xu C., Duan A., Lin W., Tian H., Wachs I. E. Synthesis and characterization of Ni–Mo bimetallic nitride from the mixture of nitrogen and hydrogen // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – Т. 41, № 12. – С. 2334-2340.

27. Subramanya Herle P., Hegde M. S., Sooryanarayana K., Guru Row T. N., Subbanna G. N. $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$: A new ternary interstitial nitride with a filled b-manganese structure // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – T. 37, № 16. – C. 4128-4130.
28. Alconchel S., Sapina F., Beltran D., Beltran A. Chemistry of interstitial molybdenum ternary nitrides MnMo_3N ($\text{M}=\text{Fe}$, Co , $n=3$; $\text{M}=\text{Ni}$, $n=2$) // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – T. 8, № 8. – C. 1901-1909.
29. JCPDS Powder Diffraction File. – Swarthmore, PA: International Centre for Diffraction Data, 2003.
30. Korlann S., Diaz B., Bussell M. E. Synthesis of Bulk and Alumina-Supported Bimetallic Carbide and Nitride Catalysts // *Chemistry of Materials*. – 2002. – T. 14, № 10. – C. 4049-4058.
31. Li W., Wang Z., Zhang M., Tao K. Novel $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ /zeolite catalysts used for aromatics hydrogenation as well as polycyclic hydrocarbon ring opening // *Catalysis Communications*. – 2005. – T. 6, № 10. – C. 656-660.
32. Zhang H., Zhao Z., Xu C., Duan A. New Class of Catalysts for the Ammoxidation of Propane to Acrylonitrile over Nickel–Molybdenum Mixed Nitrides // *Chemistry Letters*. – 2006. – T. 35, № 1. – C. 36-37.
33. Errandonea D., Ferrer-Roca C., Martínez-García D., Segura A., Gomis O., Muñoz A., Rodríguez-Hernández P., López-Solano J., Alconchel S., Sapiña F. High-pressure x-ray diffraction and ab initio study of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Pd}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Pt}_2\text{Mo}_3\text{N}$, $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, and $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$: Two families of ultra-incompressible bimetallic interstitial nitrides // *Physical Review B*. – 2010. – T. 82, № 17. – C. 174105.
34. Wang H., Li W., Zhang M., Tao K. A novel $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ /MCM41 catalyst for the hydrogenation of aromatics // *Catalysis Letters*. – 2005. – T. 100, № 1-2. – C. 73-77.
35. Bion N., Can F., Cook J., Hargreaves J. S. J., Hector A. L., Levason W., McFarlane A. R., Richard M., Sardar K. The role of preparation route upon the ambient pressure ammonia synthesis activity of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.030>.
36. Oumezzine E., Hcini S., Baazaoui M., Hlil E. K., Oumezzine M. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Zn}_{0.6-x}\text{Ni}_x\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method // *Powder Technology*. – 2015. – T. 278. – C. 189-195.
37. Suresh Kumar A., Arun Kumar R., Balasundaraprabhu R., Senthil K., Ramesh Kumar S., Gunasekaran V. Influence of calcination temperature on the luminescent properties of Eu^{3+} doped CaAl_4O_7 phosphor prepared by Pechini method // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – T. 134. – C. 283-287.
38. Gomathi A. Ternary metal nitrides by the urea route // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – T. 42, № 5. – C. 870-874.

39. Wang H., Wu Z., Kong J., Wang Z., Zhang M. Synthesis of transition metal nitride by nitridation of metastable oxide precursor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – T. 194. – C. 238-244.
40. Fan X., Zhang H., Li J., Zhao Z., Xu C., Liu J., Duan A., Jiang G., Wei Y. Ni-Mo nitride catalysts: Synthesis and application in the ammoxidation of propane // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2014. – T. 35, № 3. – C. 286-293.
41. Shi C., Zhu A. M., Yang X. F., Au C. T. On the catalytic nature of VN, Mo₂N, and W₂N nitrides for NO reduction with hydrogen // *Applied Catalysis a-General*. – 2004. – T. 276, № 1-2. – C. 223-230.
42. Perret N., Cárdenas-Lizana F., Lamey D., Laporte V., Kiwi-Minsker L., Keane M. Effect of Crystallographic Phase (β vs. γ) and Surface Area on Gas Phase Nitroarene Hydrogenation Over Mo₂N and Au/Mo₂N // *Topics in Catalysis*. – 2012. – T. 55, № 14-15. – C. 955-968.
43. Weil K. S., Kumta P. N. Synthesis of ternary transition metal nitrides using chemically complexed precursors // *Materials Science and Engineering: B*. – 1996. – T. 38, № 1-2. – C. 109-117.
44. Sriram M. A., Weil K. S., Kumta P. N. Low-Temperature Chemical Approaches for Synthesizing Sulfides and Nitrides of Reactive Transition Metals // *Applied Organometallic Chemistry*. – 1997. – T. 11, № 2. – C. 163-179.
45. Weil K. S., Kumta P. N., Grins J. Revisiting a rare intermetallic ternary nitride, Ni₂Mo₃N: crystal structure and property measurements // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – T. 146, № 1. – C. 22-35.
46. Advanced inorganic chemistry. / Cotton F. A., Wilkinson G. – New York: Wiley, 1988.
47. Kojima R., Aika K.-i. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 3. Reactant gas treatment // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 219, № 1-2. – C. 157-170.
48. Chu Q., Feng J., Li W., Xie K. Synthesis of Ni/Mo/N catalyst and its application in benzene hydrogenation in the presence of thiophene // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – T. 34, № 1. – C. 159-166.
49. Chouzier S., Afanasiev P., Vrinat M., Cseri T., Roy-Auberger M. One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – T. 179, № 11. – C. 3314-3323.
50. Гетерогенный катализ. / Боресков Г. К. – Москва: Наука, 1986. – 304 с.
51. Chu Y. J., Wei Z. B., Yang S. W., Li C., Xin Q., Min E. Z. NiMo_{Nx}/gamma-Al₂O₃ catalyst for HDN of pyridine // *Applied Catalysis a-General*. – 1999. – T. 176, № 1. – C. 17-26.
52. Yuhong W., Wei L., Minghui Z., Najia G., Keyi T. Characterization and catalytic properties of supported nickel molybdenum nitrides for hydrodenitrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 215, № 1-2. – C. 39-45.

53. Diaz B., Sawhill S. J., Bale D. H., Main R., Phillips D. C., Korlann S., Self R., Bussell M. E. Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts // *Catalysis Today*. – 2003. – T. 86, № 1-4. – C. 191-209.
54. Kong L., Wu J., Lü B., Li Q., Xiong T. Midscale Preparation and Characterization of Transient Metal Nitride Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – T. 47, № 6. – C. 1779-1783.
55. Liang C. H., Li W. Z., Wei Z. B., Xin Q., Li C. Catalytic decomposition of ammonia over nitrated $\text{MoN}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoNy}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – T. 39, № 10. – C. 3694-3697.
56. Wang Z.-Q., Ma Y.-L., Zhang M.-H., Li W., Tao K. A novel route to the synthesis of bulk and well dispersed alumina-supported $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ catalysts via single-step hydrogen thermal treatment // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – T. 18, № 37. – C. 4421-4425.
57. Jagers C. H., Michaels J. N., Stacy A. M. Preparation of high-surface-area transition-metal nitrides: molybdenum nitrides, Mo_2N and MoN // *Chemistry of Materials*. – 1990. – T. 2, № 2. – C. 150-157.
58. Transition metal carbides and nitrides. / Toth L. E. – New York: Academic Press, 1971.
59. Rauch P. E., Disalvo F. J. Ambient pressure synthesis of ternary group V nitrides // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – T. 100, № 1. – C. 160-165.
60. Gudat A., Kniep R., Rabenau A., Bronger W., Ruschewitz U. Li_3FeN_2 , a ternary nitride with 1-infinity $\text{FeN}_{4/2}(3^-)$ chains - crystal structure and magnetic properties // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1990. – T. 161, № 1. – C. 31-36.
61. Zachwieja U., Jacobs H. CuTaN_2 , a copper(I)-Tantalum(V) nitride with delafossite structure // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. – 1991. – T. 28, № 5. – C. 1055-1062.
62. Evans D. A., Jack K. H. Interstitial alloys with the structure of beta-manganese // *Acta Crystallographica*. – 1957. – T. 10, № 12. – C. 769-770.
63. Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – T. 2, № 2. – C. 65-71.
64. Ostermann D., Zachwieja U., Jacobs H. Sodium nitrido metallates, Na_3MN_3 , of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with $\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}$ isosteric $\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}$ 3-chains // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – T. 190, № 1. – C. 137-140.
65. Elder S. H., Doerrer L. H., Disalvo F. J., Parise J. B., Guyomard D., Tarascon J. M. LiMoN_2 - the 1st metallic layered nitride // *Chemistry of Materials*. – 1992. – T. 4, № 4. – C. 928-937.
66. Bem D. S., LampeOnnerud C. M., Olsen H. P., zurLoye H. C. Synthesis and structure of two new ternary nitrides: FeWN_2 and MnMoN_2 // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – T. 35, № 3. – C. 581-585.
67. Fraker A. C., Stadelmaier H. H. // *Trans. Met. Soc. AIME*. – 1969. – T. 237. – C. 214.

68. Alconchel S., Pierini B., Sapina F., Martinez E. Monitoring the carburization of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides with CH₄/H₂/Ar mixtures: identification of a new carbonitride // Dalton Transactions. – 2009.10.1039/B803448F № 2. – C. 330-339.
69. Brazhkin V. V., Lyapin A. G., Hemley R. J. Harder than diamond: Dreams and reality // Philosophical Magazine A. – 2002. – T. 82, № 2. – C. 231-253.
70. Bem D. S., Olsen H. P., Zurloye H. C. Synthesis and electronic and magnetic characterization of the ternary nitride (Fe_{0.8}Mo_{0.2})MoN₂ // Chemistry of Materials. – 1995. – T. 7, № 10. – C. 1824-1828.
71. Hargreaves J. S. J. Heterogeneous catalysis with metal nitrides // Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – T. 257, № 13–14. – C. 2015-2031.
72. Volpe L., Boudart M. Ammonia synthesis on molybdenum nitride // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – T. 90, № 20. – C. 4874-4877.
73. Saito M., Anderson R. B. The activity of several molybdenum compounds for the methanation of CO // Journal of catalysis. – 1980. – T. 63, № 2. – C. 438-446.
74. Ranhotra G. S., Bell A. T., Reimer J. A. Catalysis over molybdenum carbides and nitrides: II. Studies of CO hydrogenation and C₂H₆ hydrogenolysis // Journal of Catalysis. – 1987. – T. 108, № 1. – C. 40-49.
75. Colling C. W., Choi J.-G., Thompson L. T. Molybdenum Nitride Catalysts: II. H₂ Temperature Programmed Reduction and NH₃ Temperature Programmed Desorption // Journal of Catalysis. – 1996. – T. 160, № 1. – C. 35-42.
76. Schlatter J. C., Oyama S. T., Metcalfe J. E., Lambert J. M. Catalytic behavior of selected transition metal carbides, nitrides, and borides in the hydrodenitrogenation of quinoline // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1988. – T. 27, № 9. – C. 1648-1653.
77. Kim D. W., Kim K. J., Kim D. I., Lee W. J., Lee S. Y., Lee Y. J., Rha S. K., Park C. O. Effects of the integrity of silicon thin films on the electrical characteristics of thin dielectric ONO film // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1997. – T. 8, № 2. – C. 91-94.
78. Czuppon T. A., Knez S. A., Schneider R. W., Worobets G. // Ammonia Plant Saf. – 1994. – T. 34. – C. 236.
79. Kojima R., Aika K.-i. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 2. Kinetic study // Applied Catalysis A: General. – 2001. – T. 218, № 1–2. – C. 121-128.
80. Chouzier S., Vrinat M., Cseri T., Roy-Auberger M., Afanasiev P. HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes // Applied Catalysis A: General. – 2011. – T. 400, № 1-2. – C. 82–90.
81. Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Hydrogenation and Ring Opening of Tetralin on Supported Nickel Zirconium-Doped

Mesoporous Silica Catalysts. Influence of the Nickel Precursor // *Langmuir*. – 2003. – T. 19, № 12. – C. 4985-4991.

82. Pawelec B., Mariscal R., Navarro R. M., van Bokhorst S., Rojas S., Fierro J. L. G. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – T. 225, № 1–2. – C. 223-237.

83. Jaramillo T. F., Jørgensen K. P., Bonde J., Nielsen J. H., Hørch S., Chorkendorff I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts // *Science*. – 2007. – T. 317, № 5834. – C. 100-102.

84. Esposito D. V., Hunt S. T., Stottlemeyer A. L., Dobson K. D., McCandless B. E., Birkmire R. W., Chen J. G. Low-Cost Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Monolayer Platinum on Tungsten Monocarbide Substrates // *Angewandte Chemie*. – 2010. – T. 122, № 51. – C. 10055-10058.

85. Tran P. D., Le Goff A., Heidkamp J., Jousset B., Guillet N., Palacin S., Dau H., Fontecave M., Artero V. Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake // *Angewandte Chemie*. – 2011. – T. 123, № 6. – C. 1407-1410.

86. Helm M. L., Stewart M. P., Bullock R. M., DuBois M. R., DuBois D. L. A Synthetic Nickel Electrocatalyst with a Turnover Frequency Above 100,000 s⁻¹ for H₂ Production // *Science*. – 2011. – T. 333, № 6044. – C. 863-866.

87. Navarro-Flores E., Chong Z., Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – T. 226, № 2. – C. 179-197.

88. McKone J. R., Warren E. L., Bierman M. J., Boettcher S. W., Brunschwig B. S., Lewis N. S., Gray H. B. Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – T. 4, № 9. – C. 3573-3583.

89. Chen W.-F., Sasaki K., Ma C., Frenkel A. I., Marinkovic N., Muckerman J. T., Zhu Y., Adzic R. R. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel–Molybdenum Nitride Nanosheets // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51, № 25. – C. 6131-6135.

90. Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quirós M., Serebryanaya N. R., Moeck P., Downs R. T., Le Bail A. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration // *Nucleic Acids Research*. – 2012. – T. 40, № D1. – C. D420-D427.

91. Snyder R. L. X-Ray Diffraction // *X-ray Characterization of Materials* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. – C. 1-103.

92. Шестаков Н. В., Кузнецов Д. В., Дзидзигури Э. Л., Лёвина В. В. Получение Fe-Mo и Fe-W ультрадисперсных порошков методом соосаждения для использования в процессах диффузионной сварки // Приборы. – 2002. – Т. 23, № 5. – С. 42-47.
93. Astier M. P., Dji G., Teichner S. J. Nickel—molybdenum catalysts prepared by reduction of ammonium triammine tetranickel pentamolybdate // Applied Catalysis. – 1991. – Т. 72, № 2. – С. 321-329.
94. El Khadiri A., Astier M. P. Characterisation by test reactions of nickel-copper-molybdenum catalysts prepared by reduction of well-defined complex precursors // Applied Catalysis A: General. – 1997. – Т. 163, № 1. – С. 177-186.
95. Lezla O., Bordes E., Courtine P., Hecquet G. Synergetic Effects in the Ni-Mo-O System // Journal of Catalysis. – 1997. – Т. 170, № 2. – С. 346-356.
96. Lee U., Joo H.-C., Kwon J.-S. Tetraammonium hexahydrogen hexamolybdonickelate(II) tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallographica Section E. – 2002. – Т. 58, № 1. – С. i6-i8.
97. Müller A., Bösch I., Baran E. J. Hexammin metal chalcogenometallates // Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly. – 1973. – Т. 104, № 3. – С. 821-835.
98. Introduction to Coordination Chemistry. / Lawrance G. A. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2010. – 290 с.
99. Координационная химия. / Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2007. – 487 с.
100. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. / Матусевич Л. Н. – Москва: Химия, 1968. – 304-304 с.
101. Аналитическая химия никеля. / Пешкова В. М., Савостина В. М. – Москва: Наука, 1966. – 205 с.
102. Klinbumrung A., Thongtem T., Thongtem S. Characterization of Orthorhombic MoO Microplates Produced by a Microwave Plasma Process // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Т. 2012. – С. 5.
103. Taibi M., Ammar S., Jouini N., Fievet F., Molinie P., Drillon M. Layered nickel hydroxide salts: synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – Т. 12, № 11. – С. 3238-3244.
104. Schnepf Z., Thomas M., Glatzel S., Schlichte K., Palkovits R., Giordano C. One pot route to sponge-like Fe₃N nanostructures // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Т. 21, № 44. – С. 17760-17764.
105. Chapter 15 Decomposition of ammonium salts // Studies in Physical and Theoretical Chemistry / Andrew K. G., Michael E. B. Elsevier, 1999. – С. 415-440.

106. Atkins' Physical Chemistry. / Atkins P., de Paula J. – 9 изд. – New York: W.H. Freeman and Company, 2010. – 1010 с.
107. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. / Buschow K. H. J.: Elsevier, 2001. – 10388 с.
108. Yeh T.-H., Lee C.-C., Shih C.-J., Kumar G., Biring S., Liu S.-W. Vacuum-deposited MoO₃/Ag/WO₃ multilayered electrode for highly efficient transparent and inverted organic light-emitting diodes // Organic Electronics. – 2018. – Т. 59. – С. 266-271.
109. Morishita M., Navrotsky A. Calorimetric Study of Nickel Molybdate: Heat Capacity, Enthalpy, and Gibbs Energy of Formation // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Т. 86, № 11. – С. 1927-1932.
110. NIST-JANAF Thermochemical Tables. / Chase M. W. – 4 изд.: NIST, 1998. – 1951 с.
111. CODATA Key Values for Thermodynamics. / Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. – New York: Hemisphere Publishing Corp., 1989.
112. Dell'Amico D. B., Calderazzo F., Labella L., Marchetti F., Pampaloni G. Converting Carbon Dioxide into Carbamate Derivatives // Chemical Reviews. – 2003. – Т. 103, № 10. – С. 3857-3898.
113. Riduan S. N., Zhang Y. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions // Dalton Transactions. – 2010. – Т. 39, № 14. – С. 3347-3357.
114. Centi G., Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catalysis Today. – 2009. – Т. 148, № 3–4. – С. 191-205.
115. Handbook of Industrial Catalysts. / Lloyd L. – New York: Springer, 2011. – 490-490 с.
116. Lunde P. J., Kester F. L. Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1974. – Т. 13, № 1. – С. 27-33.
117. Wei W., Jinlong G. Methanation of carbon dioxide: an overview // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2011. – Т. 5, № 1. – С. 2-10.
118. Yin S. F., Xu B. Q., Zhou X. P., Au C. T. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications // Applied Catalysis a-General. – 2004. – Т. 277, № 1-2. – С. 1-9.
119. Chellappa A. S., Fischer C. M., Thomson W. J. Ammonia decomposition kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM fuel cell applications // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Т. 227, № 1–2. – С. 231-240.
120. Klerke A., Christensen C. H., Norskov J. K., Vegge T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Т. 18, № 20. – С. 2304-2310.
121. Schuth F., Palkovits R., Schlögl R., Su D. S. Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition // Energy & Environmental Science. – 2012. – Т. 5, № 4. – С. 6278-6289.

122. Torrente-Murciano L., Hill A. K., Bell T. E. Ammonia decomposition over cobalt/carbon catalysts—Effect of carbon support and electron donating promoter on activity // *Catalysis Today*. – 2017. – Т. 286. – С. 131-140.
123. Материаловедение. / Арзамасов Б. Н., Сидорин И. И., Косолапов Г. Ф., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаева В. И., Ульянова Н. В. – 2 изд. – Москва: Машиностроение, 1986. – 384 с.
124. Chambers A., Yoshii Y., Inada T., Miyamoto T. Ammonia decomposition in coal gasification a atmospheres // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1996. – Т. 74, № 6. – С. 929-934.
125. Hermida L., Abdullah A. Z., Mohamed A. R. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Т. 42. – С. 1223-1233.
126. Voloshin R. A., Rodionova M. V., Zharmukhamedov S. K., Nejat Veziroglu T., Allakhverdiev S. I. Review: Biofuel production from plant and algal biomass // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Т. 41, № 39. – С. 17257-17273.
127. Milano J., Ong H. C., Masjuki H. H., Chong W. T., Lam M. K., Loh P. K., Vellayan V. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Т. 58. – С. 180-197.
128. Doshi A., Pascoe S., Cogle L., Rainey T. J. Economic and policy issues in the production of algae-based biofuels: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Т. 64. – С. 329-337.
129. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // *Bioresource Technology*. – 2002. – Т. 83, № 1. – С. 37-46.
130. Nigam P. S., Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2011. – Т. 37, № 1. – С. 52-68.
131. Chupa J., Sachdev A., Misner S., Smith G. A. Soap, fatty acids, and synthetic detergents / James A. K. – New York: Springer Science, 2007.
132. Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D. Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Т. 45, № 16. – С. 5708-5715.
133. Berenblyum A. S., Podoplelova T. A., Shamsiev R. S., Katsman E. A., Danyushevsky V. Y. On the mechanism of catalytic conversion of fatty acids into hydrocarbons in the presence of palladium catalysts on alumina // *Petroleum Chemistry*. – 2011. – Т. 51, № 5. – С. 336-341.

Приложение А

Данные о регистрации результатов интеллектуальной деятельности



Рисунок А.1 – Патент на изобретение



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Способ получения наноструктурированных катализаторов гидрирования на основе биметаллического нитрида Ni_2Mo_3N

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Колесников Евгений Александрович
Кузнецов Денис Валерьевич
Лейбо Денис Владимирович
Лысов Дмитрий Викторович
Михайлов Иван Юрьевич
Муратов Дмитрий Сергеевич
Сенатова Светлана Игоревна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 71-217-2015 ОИС от «31» декабря 2015 г.



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

Рисунок А.2 – Ноу-хау