

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

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)

Автореферат диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
Кузнецов Денис Валерьевич  
Кандидат технических наук  
зав. каф. ФНСиВТМ

Москва, 2019

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

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

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. 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.

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

В настоящее время усилия большого количества исследователей направлены на улучшение свойств никелевых катализаторов гидрирования путём увеличения удельной поверхности и/или промотирования. В частности, разработан ряд 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/SiO<sub>2</sub>). Этот катализатор готовят методом гомогенного осаждения, при котором часть никеля образует на носителе гидросиликат. Удельная поверхность активного металла в таком катализаторе находится в диапазоне 113 м<sup>2</sup>/г – 182 м<sup>2</sup>/г.

На сильное взаимодействие Ni и SiO<sub>2</sub> в процессе приготовления катализатора указывает трудность восстановления последнего, особенно по сравнению с ненанесенным гидроксидом никеля. Для полного восстановления катализатора Euro-Ni-1 требуются температуры в диапазоне от 400 °С до 600 °С.

Предприняты и другие попытки увеличить удельную поверхность Ni на носителе при уменьшении его содержания до 4 – 10 % масс. Для этого используют как метод пропитки, так и металлоорганические комплексы, модифицирующие поверхность носителей SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в органических растворителях. По имеющимся данным активная поверхность Ni при содержании металла 4,6 % масс. может достигать 124 м<sup>2</sup>/г, а при содержании 10 % масс. – 197 м<sup>2</sup>/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. Рядом исследователей анализировалось 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-Mo<sub>2</sub>N с высокой удельной поверхностью (более 200 м<sup>2</sup>/г) и каталитическими свойствами, схожими с металлами платиновой группы. Такое сочетание характеристик является следствием объединения sp-электронов азота с spd-зонами металла. Традиционно нитрид молибдена

получают аммонолизом оксидных прекурсоров с использованием низких скоростей нагрева и высокой скорости подачи аммиака.

Переход внимания исследователей к тройным нитридам Ni-Mo- обусловлен повышенной удельной каталитической активностью последних по сравнению с нитридом молибдена. Тем не менее, низкая удельная поверхность получаемых материалов в сочетании с недостатками метода аммонолиза (длительные выдержки при высоких температурах, большой расход аммиака, а также низкая экологичность производства) указывают на необходимость 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:

### **Цель работы**

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 Ni-Mo-N;
- Провести анализ физико-химических процессов, происходящих при формировании фазового состава и морфологии получаемых нитридных порошков;
- Провести исследование каталитической активности нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  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) Разработана методика получения фазы  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , обеспечивающая максимальный коэффициент использования металлов, а также оптимальные выход нитридной фазы и значения удельной поверхности;
- 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.

### **Аппробация работы**

Результаты работы были представлены на международных конференциях:

- 19<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Moscow, Russia, 18 - 22 June, 2012
- X Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 23 – 26 апреля, 2013 г
- XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 22 – 25 апреля, 2014 г
- 14th International Union of Materials Research Societies – International Conference on Advanced Materials, Korea, Jeju, 25 – 29 October, 2015

## Основное содержание работы

**Введение** содержит информацию об актуальности темы исследования, кратко описывает современное состояние в области никель-молибденовых катализаторов и проблемы, связанные с получением нитридных катализаторов, а также формулировку поставленных целей и задач и основных положений, выносимых на защиту.

**Глава 1** содержит аналитический обзор литературы по проблеме исследования. В данной главе описываются основные методы получения нитридов металлов и, в частности, получение бинарных нитридов молибдена и никеля, а также методы получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , известные на сегодняшний день. Методы получения нитрида классифицируются по способу внедрения азота в решётку никель-молибденовой матрицы: из газовой фазы и из комплексных азотсодержащих прекурсоров, анализируются достоинства и недостатки существующих методов. Приводится описание физико-химических свойств нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ : кристаллической структуры, устойчивости к окислению, механических, электрических и магнитных свойств, а также каталитической активности в различных реакциях гидрирования.

На основании анализа литературных данных делается вывод о необходимости разработки недорогой и эффективной методики синтеза нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , а также проведения анализа потенциала использования материала, полученного по разработанной методике в качестве катализатора в модельных реакциях гидрирования. Приводятся основные задачи исследования, направленные на решение поставленных целей с учётом современного состояния исследований в области методов синтеза тройных нитридов  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ .

**Глава 2** содержит описание объектов и методов исследования.

В качестве исходных материалов использовались аммоний молибденовокислый, никель азотнокислый 6-водный, никель ацетат 4-водный, аммиак водный, ацетон, водород газообразный, азот газообразный, аргон газообразный, гелий газообразный, аммиак жидкий и двуокись углерода газообразная.

Исследование физико-химических превращений проводилось на термогравиметрическом анализаторе SDT Q600 в атмосфере 50 %  $\text{Ar}$  / 50 %  $\text{H}_2$  или 80 %  $\text{H}_2$  / 20 %  $\text{N}_2$  в режиме линейного нагрева со скоростью 10°/мин в температурном интервале от комнатной до 800°С. Для определения фазового состава промежуточных продуктов образцы нагревались с линейной скоростью 10°/мин до необходимой температуры в потоке реакционной газовой смеси, после чего печь охлаждалась, а поток газа переключался на технический азот.

Определение значения удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на установке NOVA 1200 и рассчитывалось по изотерме адсорбции по уравнению БЭТ.

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеновской дифрактометрии на установке Дифрей-401. Съёмка образцов проводилась с использованием источника рентгеновского излучения с анодом из Cr ( $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta$  от  $20$  до  $120^\circ$  с экспозицией  $300 \text{ с/интервал}$ . Для анализа дифрактограмм использовались базы данных PDF-2 и COD. Учёт перекрытия линий анализируемых фаз проводился с использованием аппроксимации экспериментальной кривой функциями псевдо-Войта.

Морфология и размер частиц получаемых образцов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на установках TM-1000 (Hitachi, Япония), JSM-6610 (Jeol, Япония) и JSM-7600F (Jeol, Япония). Для анализа элементного состава образцов снимались спектры характеристического рентгеновского излучения с различных участков образцов размером  $160 \times 160 \text{ мкм}$ . Также для анализа изменения морфологии частиц образцов в ходе получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  проводился точечный элементный анализ частиц порошков с использованием энергодисперсионного анализатора INCA SDD X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания).

Анализ химического состава прекурсоров проводился методом ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ .

Каталитическая активность образцов исследовалась в модельных реакциях метанирования  $\text{CO}_2$ , разложения аммиака и деоксигенации стеариновой кислоты. Реакцию гидрирования  $\text{CO}_2$  проводили при температурах  $300, 325$  и  $350^\circ\text{C}$  на проточной каталитической установке с online хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. В качестве реакционной смеси использовали смеси  $2.7\text{-}3.0 \text{ об.}\% \text{ CO}_2$  и  $7.0\text{-}7.2 \text{ об.}\% \text{ H}_2$  в аргоне, общую скорость смесей варьировали в пределах  $6.9\text{-}9.6 \text{ л/ч}$ . Реакцию разложения аммиака исследовали на проточном каталитическом реакторе при атмосферном давлении. Анализ продуктов реакции проводился с использованием квадрупольного масс-спектрометра ThermoStar (Pfeiffer Vacuum, Германия). Исследования каталитической активности нитридных катализаторов в реакции деоксигенации стеариновой кислоты проводились в  $50 \text{ мл}$  автоклаве, оснащённом электрической мешалкой. После проведения процесса реактор охлаждался, а продукты анализировались методом хроматографии.

Выбранный комплекс методик исследования характеристик и функциональных свойств позволил получить достоверные данные для последующего анализа и выявления закономерностей формирования фазового, элементного состава и морфологических характеристик получаемых образцов.

**Глава 3** содержит обоснование выбора методик синтеза образцов нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  и описание параметров их синтеза.

Существует 2 основных подхода при получении нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ : 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  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  с использованием более простых азотсодержащих прекурсоров, использование которых не будет приводить к образованию карбидов.

Для получения комплексных азотсодержащих прекурсоров химическим методом использовался процесс комплексообразования между анионами металлов и катионом аммония, в ходе которого происходит частичное замещение гидроксид ионов в сольватированной оболочке ионов металла лигандами 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. 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. 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.

Для получения комплексных азотсодержащих прекурсоров физическим методом использовались процессы высаливания и изотермической кристаллизации. 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  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  или 0,6 моль/л  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  смешивался с 0,27 М раствором  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  в аммиачной воде. Смесей растворов приготавливались для получения соотношения Ni/Mo = 2/3. Растворы выпаривались при температуре 80 – 90 °C до образования пастообразной массы, которая досушивалась в сушильном шкафу при температуре 50 °C в течение 12 ч.

При использовании метода высаливания были приготовлены две смеси растворов с соотношением Ni: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.

Для сравнения эффективности методик получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , основанных на разложении азотсодержащих комплексных солей, а также для анализа физико-химических процессов, происходящих при формировании фазового состава и морфологии получаемых нитридных порошков и проведения теоретических исследований термодинамики образования нитридной фазы, образцы в данной работе также получали с использованием метода азотирования оксидных Ni-Mo прекурсоров. Прекурсоры для данного метода получались с использованием синтеза комплексной соли выпариванием смеси растворов металлсодержащих 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 %. Нитриды получали в трубчатой печи в атмосфере 80 %  $\text{H}_2$  / 20 %  $\text{N}_2$ . Печь нагревали до заданной температуры в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин, после чего образец охлаждали и пассивировали.

**Глава 4** содержит результаты исследования влияния соотношения металлов в исходных растворах на свойства нитридных образцов, полученных с использованием метода химического осаждения; влияния состава исходных веществ и выбора методики синтеза прекурсоров с использованием физических методов кристаллизации на свойства нитридных образцов; процессов фазообразования при получении нитрида с использованием метода восстановления оксидных прекурсоров в присутствии азота; анализа термодинамики получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ; сравнительного анализа методов получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ; исследования каталитической активности нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ .

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. В связи с этим было исследовано влияние соотношения металлов на выход нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  при получении прекурсоров данным методом. В результате исследования комплексных прекурсоров методами

рентгеновской дифракции и термогравиметрии было показано, что при проведении реакции соосаждения в осадок выпадают порошки одинакового состава при использовании соотношений Ni/Mo равных 13/87 и 37/63, а также 58/42 и 77/23. Восстановленные образцы этой серии состоят из фаз  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  и интерметаллидов системы Ni-Mo или металлического молибдена в случае образцов, содержащих избыток молибдена (таблица 1). Значительные различия в элементном составе образцов, вероятнее всего, связаны с образованием растворимых комплексных соединений металлов с аммиаком, остающихся в растворе после соосаждения.

Таблица 1 – Фазовый и элементный состав, удельная поверхность образцов, полученных соосаждением с использованием  $\text{NH}_4\text{OH}$  из растворов солей с различным соотношением Ni:Mo с последующим восстановлением в водороде

| Ni:Mo<br>(заданный) | Ni:Mo<br>(рентгенофлуоресцентный<br>анализ) | Температура<br>восстановления,<br>°C | Фазовый<br>состав, вес. %                                                        | Удельная<br>поверхность,<br>м <sup>2</sup> /г |
|---------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 13:87               | 15:85                                       | 475                                  | 92 % $\text{MoO}_2$<br>8 % Ni                                                    | 15,9                                          |
|                     |                                             | 750                                  | 68 % Mo<br>32 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$                                 | 4,2                                           |
| 37:63               | 15:85                                       | -                                    | -                                                                                | -                                             |
| 58:42               | 62:38                                       | 400                                  | 56 % Ni<br>23 % NiO<br>21 % $\text{MoO}_3$                                       | 15,0                                          |
|                     |                                             | 725                                  | 54 % $\text{Ni}_4\text{Mo}$<br>41 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$<br>5 % NiMo | 5,1                                           |
| 77:23               | 62:38                                       | -                                    | -                                                                                | -                                             |

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. Образцы с заданным соотношением металлов Ni:Mo равным 58:42 характеризуются сферической морфологией частиц порошка. При этом размер отдельных частиц составляет порядка 0,1 – 0,5 мкм.

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 в работе были рассмотрены физические методы кристаллизации прекурсоров, применение которых позволяет снизить потери металлов из-за неполного выпадения их в осадок.

Недостатки метода соосаждения 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.

Исследование прекурсоров, полученных высаливанием, методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрии показало, что вне зависимости от использованной исходной никельсодержащей соли ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) происходит образование идентичных по составу комплексных солей. ИК-Фурье спектроскопия показала наличие N-H, O-H, O-Mo-O, C-O,  $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}^+$  и  $\text{CH}_2$  связей, что свидетельствует о протекании химической реакции между раствором комплексной соли и ацетоном с образованием осадка. 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.

Термообработка прекурсоров в атмосфере водорода приводит к образованию продукта, фазовый состав, удельная поверхность и соотношение Ni/Mo которого приведены в таблице 2.

Таблица 2 – 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 <sup>2</sup> /г |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$                                                | 44,3:55,7                          | 71 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ;<br>29 % Mo | 7,8                                     |
| $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$                                      | 42,4:57,6                          | 74 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ;<br>26 % Mo | 2,9                                     |

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. 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, в то время как размеры частиц порошка, полученного с использованием ацетата никеля, составляют 0,05 – 10 мкм со средним размером частиц, равным 628 нм.

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.

Рентгенофазовый анализ комплексных прекурсоров показал, что образцы, полученные с использованием в качестве исходной соли нитрата никеля, содержит фазы  $(\text{NH}_4)\text{HNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 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  $(\text{NH}_4)\text{HNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ .

Результаты анализа восстановленных образцов методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота представлены в таблице 3.

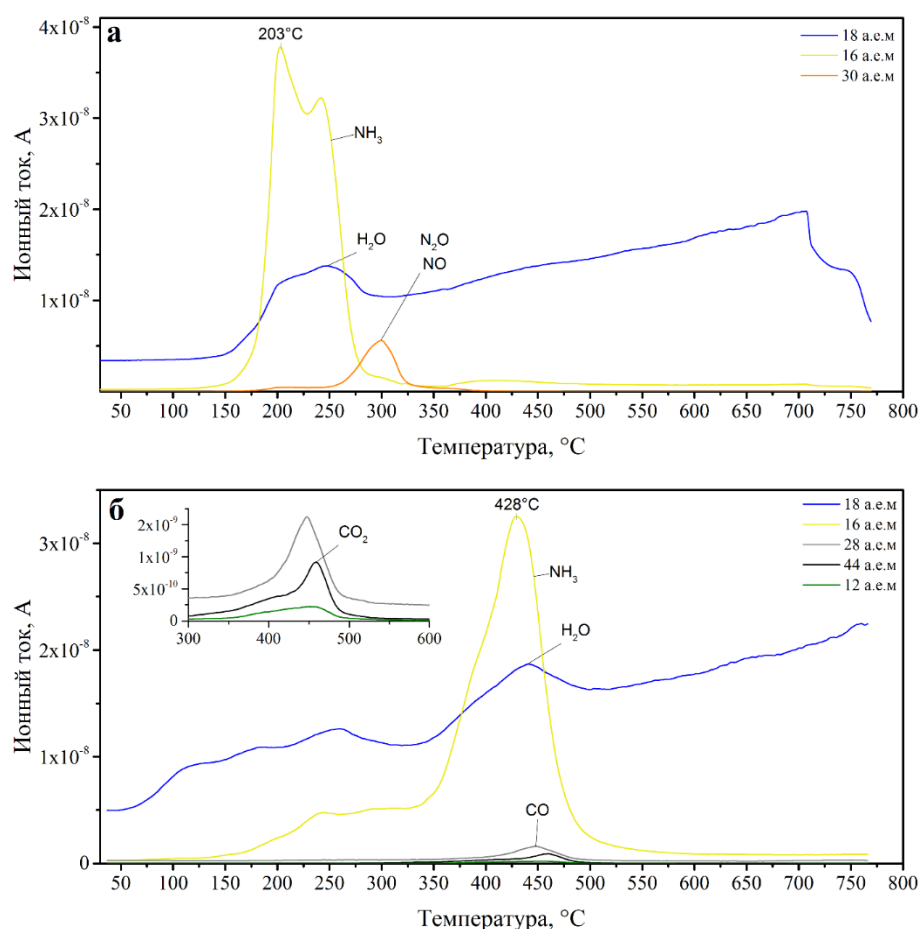
Таблица 3 – Фазовый и элементный состав, удельная поверхность образцов, полученных выпариванием из растворов солей с соотношением Ni:Mo равным 2:3 с последующим восстановлением в водород

| Исходная никельсодержащая соль, используемая при приготовлении прекурсора | Ni:Mo<br>(энергодисперсионный анализ) | Фазовый состав, вес. %                             | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$                                                | 45,2:54,8                             | 45 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ;<br>55 % Mo | 3,0                                     |
| $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$                                      | 43,2:56,8                             | 82 % $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ ;<br>18 % Mo | 6,1                                     |

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 1 показаны результаты анализа выделяющихся газов. Восстановление образца, полученного с использованием ацетата никеля, проходит с выделением  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , CO и  $\text{CO}_2$ . Использование в качестве исходной соли нитрата никеля приводит к выделению  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , а также значительного количества оксидов азота  $\text{N}_2\text{O}$  и NO. Полученные результаты позволяют сделать вывод о механизме влияния исходной соли на выход нитридной фазы, который связан с характером взаимодействия анионов исходных никельсодержащих солей с катионом аммония. 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. Также, несмотря на то, что образец, полученный с использованием нитрата никеля, восстанавливается с выделением аммиака, температура процесса 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 1 – Результаты анализа выделяющихся газов в ходе восстановления образцов в токе водорода, полученных выпариванием, отличающихся исходной никельсодержащей солью

Анализ рентгенограмм промежуточных образцов, восстановленных при различных температурах, показал, что при 450°C происходит образование фаз  $\text{MoO}_2$  и  $\text{NiMo}$ . При 580 °C на рентгенограмме появляются пики, соответствующие фазе  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , однако также присутствуют пики фаз  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoNi}_4$  и  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Рентгенограммы, соответствующие образцам, полученным при температурах ниже 450 °C расшифровать не удалось, так как из-за сложности состава комплексной соли, для данной системы затруднён анализ фазообразования.

Морфология частиц образцов показана на рисунке 2. 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 196 нм. Это хорошо согласуется с результатами измерения удельной поверхности образцов.

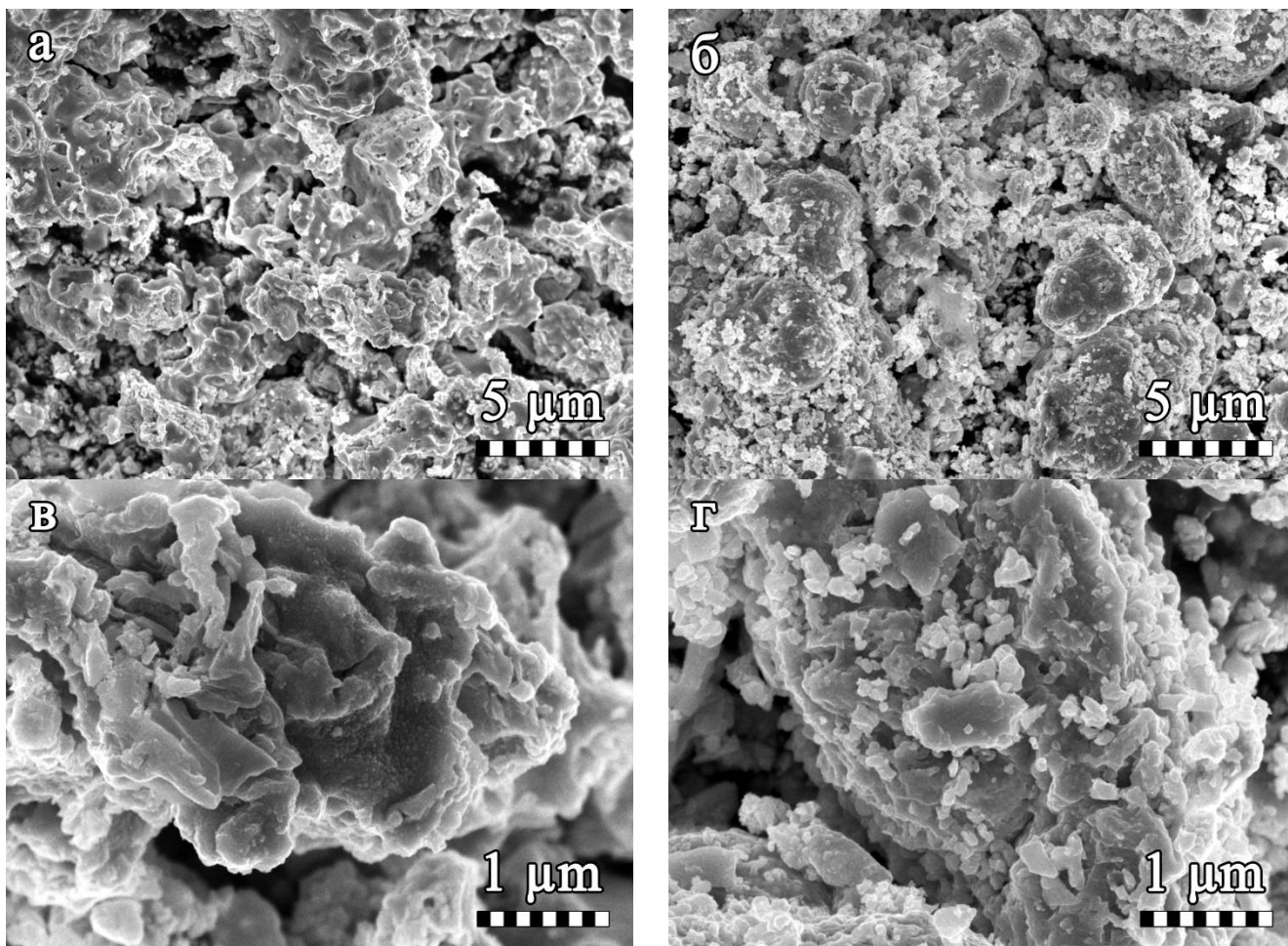


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , полученных восстановлением прекурсоров в токе водорода при 650 °С, отличающихся составом исходной никельсодержащей соли

Получение прекурсоров физическими методами изотермической кристаллизации и высаливания даёт возможность получать нитридную фазу с выходом до 82 вес.%, что значительно выше соответствующего значения для 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.

По данным рентгенофазового анализа промежуточных продуктов было показано, что исходный образец состоит из фаз  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ . При нагреве образца в атмосфере  $\text{N}_2/\text{H}_2$  в интервале температур 300 – 450 °C на рентгенограмме появляются пики, соответствующие диоксиду молибдена  $\text{MoO}_2$ . При дальнейшем нагреве, пики  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  постепенно исчезают, при этом появляются пики  $\text{Ni}$  и  $\text{NiMo}$ . Образец, полученный восстановлением при температуре 595 °C, соответствующей минимуму на кривой скорости изменения массы образца, состоит из порядка 25 мол.%  $\text{Ni}$ , 25 мол.%  $\text{NiMo}$  и 50 мол.%  $\text{MoO}_2$ . Образование нитридных фаз происходит при температурах выше 595 °C в ходе, соответственно, второго этапа превращений по термогравиметрической кривой. Сначала на рентгенограмме образцов, полученных восстановлением в этом интервале температур, видно появление нитрида молибдена  $\text{Mo}_2\text{N}$ , после чего появляются пики фазы  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  при 683 °C. Дальнейший нагрев приводит к уменьшению интенсивности пиков фаз  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiMo}$  и увеличению пиков  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ . При 725 °C на рентгенограмме отсутствуют пики оксидных фаз. Однако, образец всё ещё содержит, помимо  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , фазы нитрида молибдена  $\text{Mo}_2\text{N}$  и интерметаллида  $\text{NiMo}$  (рис. 3).

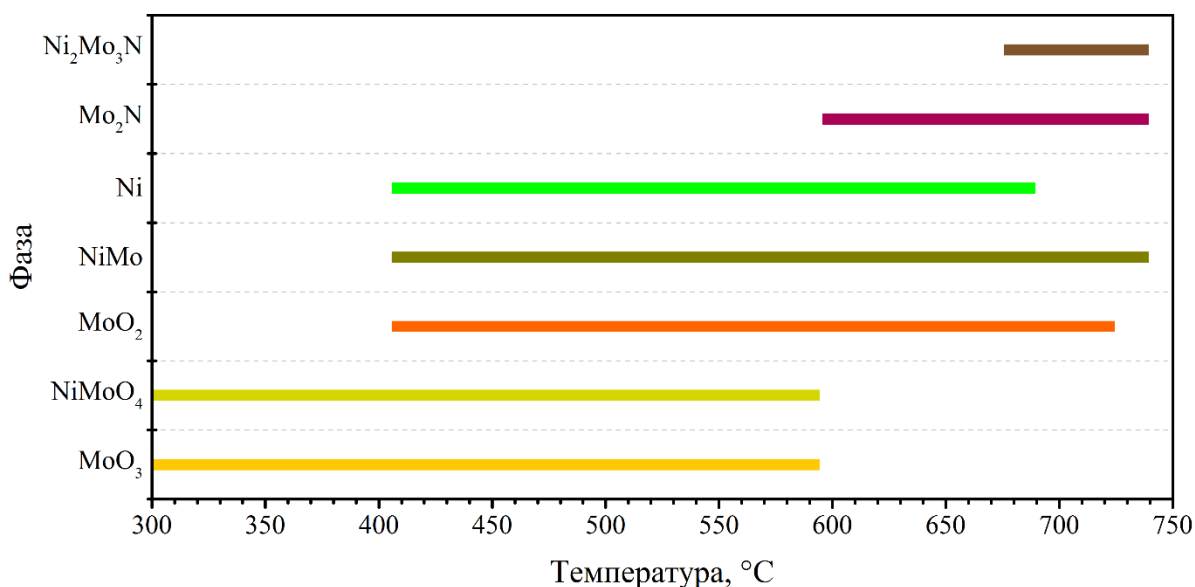
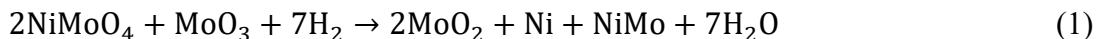


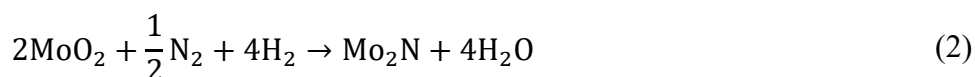
Рисунок 3 – Схематическое изображение фаз, присутствующих в образце при различных температурах в ходе термообработки в атмосфере 20 %  $\text{N}_2$  / 80 %  $\text{H}_2$  в режиме линейного нагрева

Исходя из результатов анализа образцов, восстановленных при различных температурах, методом рентгеновской дифракции, был сделан вывод о предположительном механизме протекания

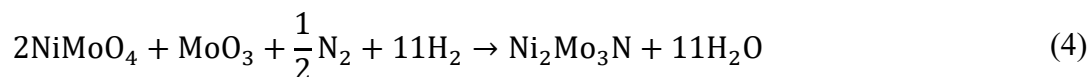
реакций получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ . Исходный прекурсор состоит из оксидов  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ , которые в ходе первого этапа превращения восстанавливаются до  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiMo}$  и  $\text{MoO}_2$  по реакции:



На втором этапе происходит дальнейшее восстановление образца с одновременным азотированием. При этом происходит только азотирование оксида молибдена с образованием нитрида по реакции (2), а образование нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  происходит в твёрдой фазе по реакции (3).



Таким образом, получение нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  происходит по суммарной реакции:



Использование в качестве исходного прекурсора оксидного образца, состоящего из фаз  $\text{NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3$ , позволило провести комплексный анализ фазообразования в ходе получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ . 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  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  по реакции (4).

Анализ термодинамики получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  проводился путём расчёта зависимости изменения стандартной энергии Гиббса от температуры для реакции (4). Расчёт энергии Гиббса проводился по формуле:

$$\Delta_r G^o = 11\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^o + \Delta_f G_{\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}}^o - 2\Delta_f G_{\text{NiMoO}_4}^o - \Delta_f G_{\text{MoO}_3}^o \quad (5)$$

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

При расчёте термодинамики реакции (4) учитывались фазовые переходы 1-го и 2-го рода веществ, участвующих в реакции. Справочные данные, необходимые для расчёта термодинамики реакции (4), 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:

$$H = E(Ni_2Mo_3N) - 2E(Ni) - 3E(Mo) - E(N) \quad (6)$$

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

$E(Ni)$  и  $E(Mo)$  были рассчитаны как энергия на атом ГЦК и ОЦК решеток кристаллического никеля (4 атома на ячейку) и молибдена (2 атома на ячейку).  $E(N)$  равна половине энергии молекулы  $N_2$  в газовой фазе.

Результаты расчёта зависимости теплоёмкости от температуры приведены на рисунке 4.

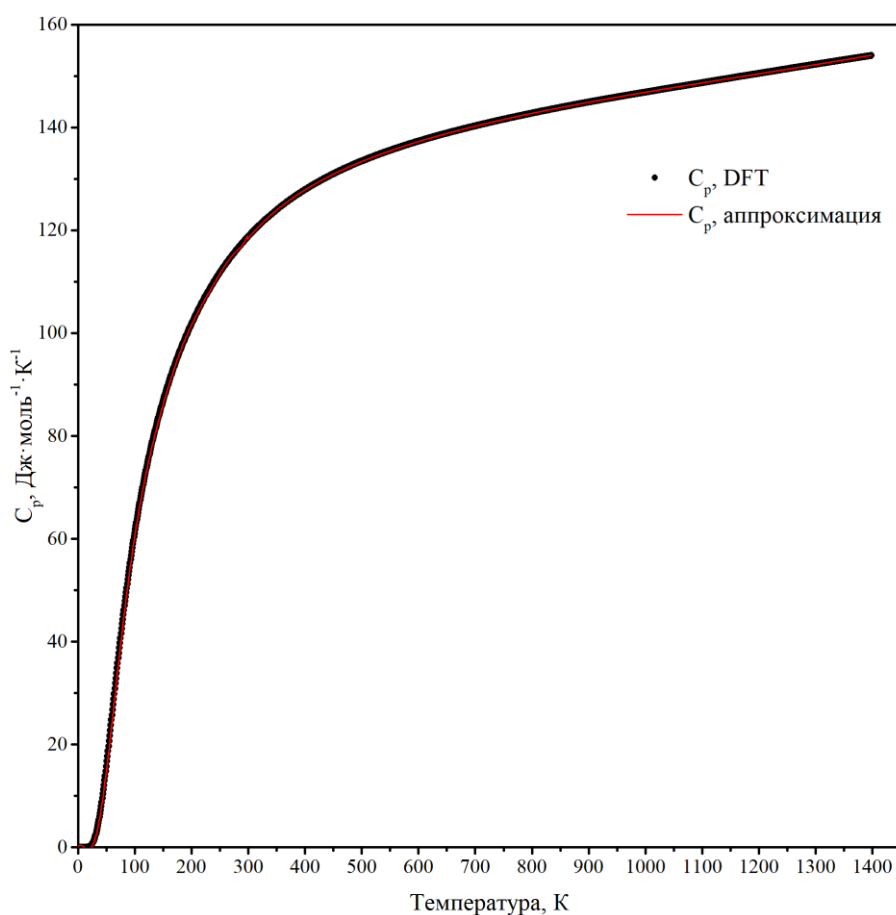


Рисунок 4 – Результаты расчёта зависимости теплоёмкости от температуры

Мольная энтропия фазы при 298 К рассчитывалась по формуле:

$$S_{m, Ni_2Mo_3N}^o = \int_0^{298} \frac{C_{p, Ni_2Mo_3N}^o(T)}{T} dT \quad (7)$$

Полученные в результате расчёта данные, требуемые для расчёта термодинамики реакции получения нитрида, для фазы  $Ni_2Mo_3N$  приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Данные для расчёта термодинамики реакции для фазы  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , полученные в результате расчёта методом теории функционала плотности

| Вещество                                                                                                                | $\Delta_f H_i^o(298)$ ,<br>кДж/моль | $S_{m,i}^o(298)$ ,<br>Дж/(моль·К) | A      | B     | C      | D    | E     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|------|-------|
| $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$                                                                                        | -150.50                             | 131.89                            | 122.80 | 42.11 | -24.06 | 7.35 | -1.34 |
| $C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + E \cdot 10^6 \cdot T^{-2}$ |                                     |                                   |        |       |        |      |       |

В результате расчёта термодинамики реакции (4) была получена кривая зависимости изменения энергии Гиббса от температуры, которая приведена на рисунке 5.

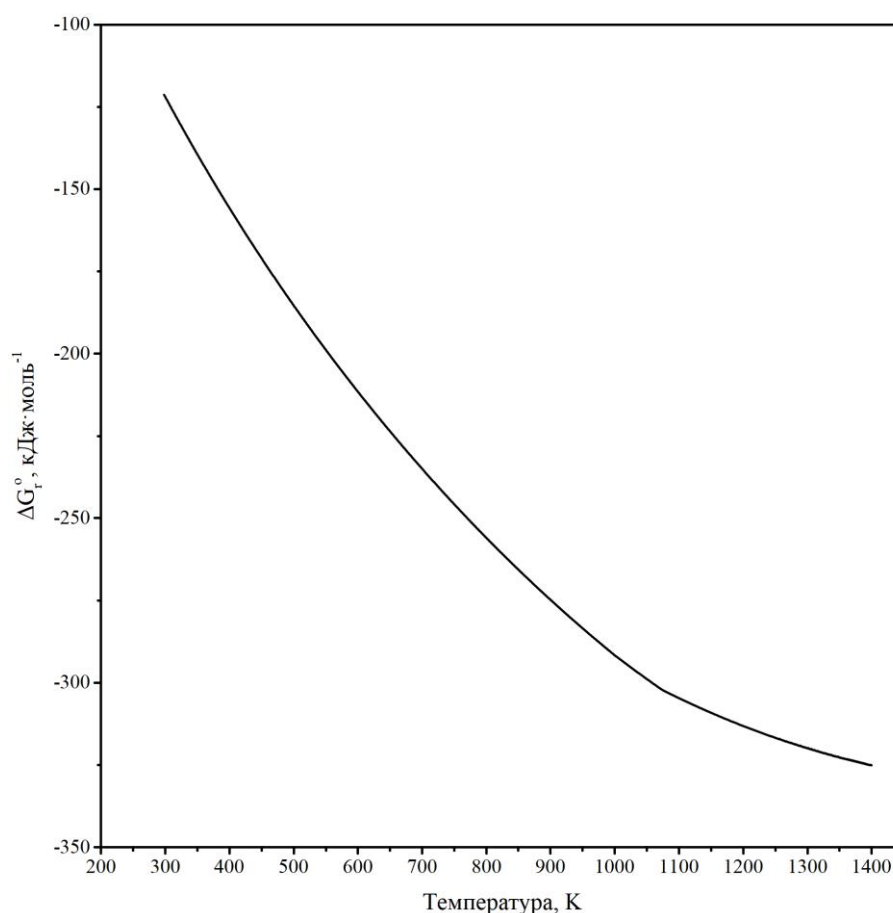


Рисунок 5 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции (4) получения нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

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 (4) термодинамически выгодно в интервале температур 298 – 1400 К.

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. В таблице 5 приведены основные характеристики методов получения нитридов, рассматриваемые в настоящей работе, а также характеристики получаемых продуктов.

Таблица 5 – 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                                                         |
| Коэффициент использования материалов        | 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                                                        |

Наиболее оптимальным способом получения нитридных катализаторов является метод восстановления комплексных прекурсоров, полученных с использованием изотермической кристаллизации из смеси металлосодержащих 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.

Каталитическая активность нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  исследовалась в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Для сравнения использовался  $\text{Ni}$  катализатор. Из сравнения каталитических свойств видно, что  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  уступает никелевому образцу по активности: конверсия  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  и селективности по метану, в то время как селективность по  $\text{CO}$  увеличивается. Снижение селективности по метану и рост селективности по  $\text{CO}$  с уменьшением времени контакта свидетельствует в пользу последовательного восстановления  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$  и затем  $\text{CO}$  до метана.

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.

Результаты исследования приведены на рисунке 6. Зависимость конверсии от температуры нитридных катализаторов имеет схожий вид с температурой начала превращения  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , и полной конверсией аммиака при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 полученными 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  $550\text{ }^\circ\text{C}$  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.

Результаты анализа каталитической активности нитридного катализатора в реакции деоксигенации стеариновой кислоты представлены в таблице 6. Также в таблице приведены результаты исследования каталитической активности палладиевых катализаторов в аналогичных условиях.

Таблица 6 – Сравнение значений конверсии и селективности нитридных и палладиевых катализаторов в реакции деоксигенации стеариновой кислоты в атмосфере водорода при давлении 14 атм и температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

| Катализатор                                                                                        | Конверсия | Селективность по углеводородным компонентам. | Селективность по гпд <sup>1</sup> | Селективность по одк <sup>2</sup> | Селективность по гдц <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$                                                                   | 98,1      | 68,1                                         | 28,7                              | 37,6                              | 1,75                              |
| 0,5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                                   | 100       | 95,1                                         | 90,3                              | 4,8                               | -                                 |
| 5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$                                                                     | 100       | 100                                          | 91,0                              | 9,0                               | -                                 |
| <sup>1</sup> гпд – гептадекан;<br><sup>2</sup> одк – октадекан;<br><sup>3</sup> 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 на нитридных катализаторах, в то время, как палладиевые катализаторы, в основном оказывают влияние на скорость декарбонилирования/декарбоксилирования.

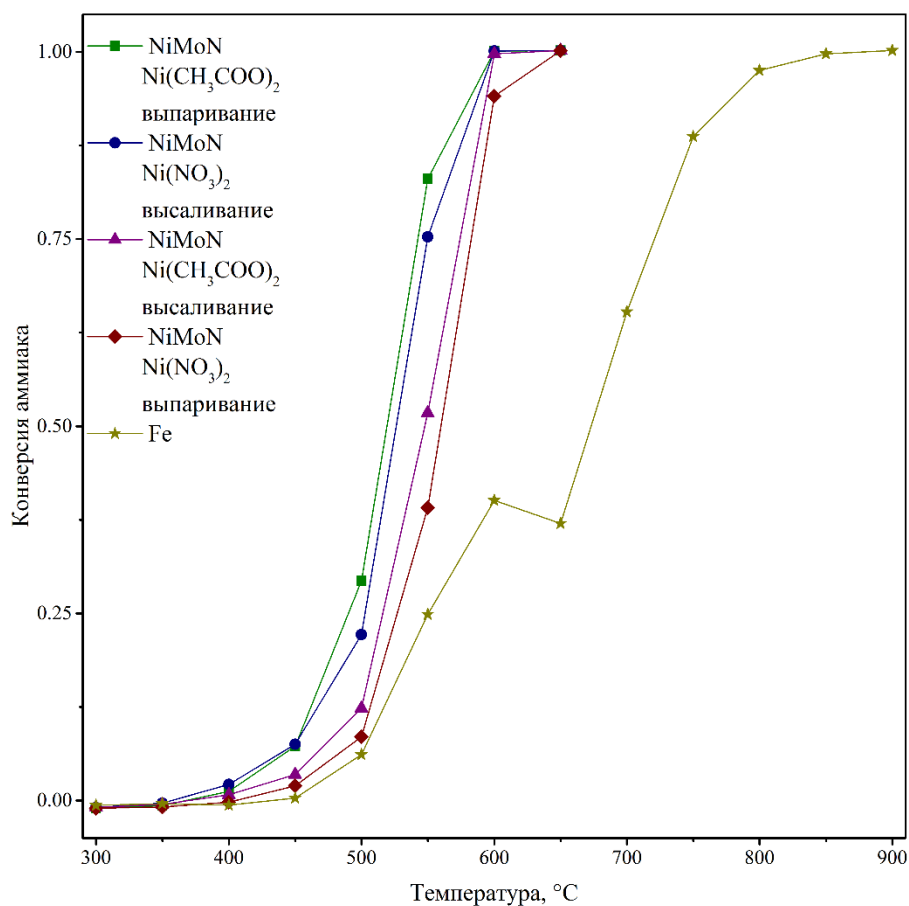


Рисунок 6 – Зависимость конверсии аммиака от температуры для различных катализаторов при атмосферном давлении. Расход аммиака: 36 мл/мин; Время контакта: 0,167 с

## **Выводы**

- С использованием современных методов физикохимических исследований, включающих рентгеновскую дифрактометрию, термогравиметрию, ИК-Фурье спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, газовую масс-спектрометрию, 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 К, 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 м<sup>2</sup>/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.

### **Список публикаций**

- 1) Leybo D. V. et al. Morphology and structure study of dispersed nickel-molybdenum powders produced by different methods // Moscow Univ. Chem. Bull. 2013. Vol. 67, № 6. P. 270–274.
- 2) Leybo D. V. et al. Bimetallic Ni-Mo Nitride as the Carbon Dioxide Hydrogenation Catalyst // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 872. P. 3–9.
- 3) Leybo D. V. et al. Effects of composition and production route on structure and catalytic activity for ammonia decomposition reaction of ternary Ni–Mo nitride catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 6. P. 3854–3860.
- 4) Leybo D. V. et al. Study of Chemical and Morphological Transformations during  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  Synthesis via an Oxide Precursor Nitration Route // Catalysts. 2018. Vol. 8, № 10.
- 5) Способ получения катализатора метанирования углекислоты на основе биметаллического нитрида  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ : пат. 2535990 Рос. Федерация. № 2013130856/04; заявл. 05.07.2013; опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35. 7 с.
- 6) Leybo D. V. et. al. Development of production method and study of physicochemical properties of nanoscaled systems based on Ni and Mo // 19<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. 2012. P. 297.
- 7) Лейбо Д. В. и др. Синтез биметаллического нитрида на основе системы Ni-Mo и исследование его физико-химических свойств // X Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». 2013. С. 362.
- 8) Лейбо Д. В. и др. Свойства катализаторов, полученных методом ультразвукового спрей пиролиза // XI Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». 2014. С. 397.
- 9) Leybo D. V. et. al. Study of phase and morphology formation mechanisms and effect of synthesis parameters on properties of  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  based catalysts // 14th International Union of Materials Research Societies – International Conference on Advanced Materials. 2015. P. 70