

## **АННОТАЦИЯ**

**диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе 8D05311- «Химия» Алтынбековой Динары Тансыковны «Синтез и исследование ортониобатов лантана, сплавов (Ni, Cu, Co и Ag) и композитов на их основе, полученных в сверхкритических условиях»**

### **Общее описание работы**

Диссертационная работа посвящена разработке нанокompозитных материалов на основе лантановых ортониобатов со структурой шеелита и сплавов, полученных в изопропанольной среде при сверхкритических параметрах, предназначенных для формирования функционального слоя мембран с протонной проводимостью и их применения в мембранных каталитических реакторах для получения чистого водорода в процессе углекислотной конверсии метана.

### **Актуальность работы**

Выбросы парниковых газов являются одной из основных причин глобального потепления, при этом их главным источником считается энергетический сектор, основанный на использовании ископаемых видов топлива. В рамках Парижского соглашения поставлена задача сокращения выбросов углекислого газа и декарбонизации энергетического сектора. В этом контексте водород рассматривается как один из ключевых «зеленых» энергоносителей будущего, и многие страны приняли национальные водородные стратегии на предстоящие десятилетия. Ожидается, что к 2050 году водород будет играть важную роль в глобальной энергетической системе.

В Казахстане сформированы благоприятные условия для развития водородной энергетики, обусловленные наличием значительных природных ресурсов, а также развитой производственной и научной инфраструктуры. В стране принята Концепция перехода к «зеленой» экономике и определены конкретные индикаторы по увеличению доли альтернативных источников энергии. Основным промышленным методом получения водорода является паровая конверсия метана, однако разработка экологически безопасных и энергоэффективных технологий остается актуальной задачей. В связи с этим перспективным направлением является объединение каталитического превращения метана с мембранными технологиями, обеспечивающими селективное выделение водорода.

В настоящее время в водородопроницаемых мембранах широко используются благородные металлы, однако их высокая стоимость и ограниченная стабильность обуславливают необходимость поиска альтернативных материалов. В этом отношении керамические материалы на основе ортониобатов лантана характеризуются высокой химической стабильностью, однако обладают ограниченной электропроводностью. Повышение протонной проводимости может быть достигнуто путем

допирования и разработки металл–оксидных нанокompозитов. Такие композиты обладают высокой протонной и электронной проводимостью, а также механической и термической прочностью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для водородопроницаемых мембран.

**Цель исследования** – Разработка новых нанокompозитных материалов на основе ортониобатов лантана и металлических сплавов, их использование для формирования функционального слоя мембраны, а также исследование полученных материалов в условиях мембранно-каталитического реактора для получения водорода путем углекислотной конверсии метана.

**Задачи исследования:**

1. Синтез сложных оксидов ортониобатов лантана, допированных катионами кальция (Ca) в А-подрешётке и катионами титана (Ti) в В-подрешётке, а также сплавов (Ni, Cu, Co, Ag), и получение на их основе композитов  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$  и  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  с применением сольвотермального метода в сверхкритической изопропанольной среде.

2. Исследование фазового состава, структуры и морфологии полученных материалов физико-химическими методами.

3. Исследование факторов, определяющих транспортные свойства композитов: протонной проводимости и подвижности решётчного кислорода.

4. Получение мембраны путём нанесения композитного материала с наилучшими характеристиками на пористую металлическую подложку и исследование её работы в условиях каталитического мембранного реактора при углекислотной конверсии метана.

**Методы исследования:**

Работа основана на анализе трудов отечественных и зарубежных ученых в области синтеза протонпроводящих композитов и исследования их физико-химических свойств для селективного выделения водорода в мембранном реакторе. В качестве источников информации использованы периодические и научные издания, а также государственные стандарты.

При исследовании протонпроводящих композитов применялись следующие методы: определение удельной поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), рентгенофазовый анализ (РФА), высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с элементным анализом (ВР ПЭМ/EDX), измерение плотности, протонный изотопный обмен в условиях проточного реактора, а также температурно-программированное восстановление водородом ( $\text{H}_2$ -ТПВ). Эксперименты по получению водорода путем углекислотной конверсии метана проводились в каталитическом мембранном реакторе на основе наиболее эффективного композита.

Экспериментальные исследования диссертационной работы выполнены в научной лаборатории кафедры «Химия и химическая технология» Таразского университета имени М.Х. Дулати, в научно-исследовательском центре Новосибирского государственного университета (г. Новосибирск), в Сибирском отделении Российской академии наук (СО РАН), а также в отделе

«Гетерогенный катализ» Института катализа имени Г.К. Борескова (г. Новосибирск) в период с 2 марта по 14 июня 2020 года и с 20 мая по 16 июня 2023 года в рамках прохождения научной стажировки по индивидуальному учебному плану (Приложение А).

### **Объекты исследования**

Композитные материалы, синтезированные на основе сложных оксидов ортониобата лантана и Ni-сплавов, асимметричные мембраны, изготовленные на их основе, а также мембранные каталитические реакторные системы, предназначенные для получения водорода в процессе углекислотной конверсии метана.

**Предмет исследования:** фазово-морфологические особенности и транспортные процессы композитов на основе ортониобата лантана, их водородопроницаемые свойства, а также каталитическая активность и рабочая стабильность в процессе углекислотной конверсии метана.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Сольвотермальный метод синтеза, осуществляемый в непрерывном проточном реакторе при высоких критических параметрах в присутствии изопропилового спирта ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 120\text{ атм}$ ), позволяет получать сложные оксиды ( $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-\delta}$ ), металлические сплавы (NiCu, NiCo), а также композиты на их основе –  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  и  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$ .

- Композит  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  обладает высокой проводимостью ( $\sigma \approx 10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и диффузионными характеристиками кислорода ( $D \approx (5\text{--}6)\cdot 10^{-20}\text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E_a \approx 260\text{ кДж/моль}$ ), что делает его эффективным материалом для исследования в асимметричных протонпроводящих мембранах.

- Асимметричная протонпроводящая мембрана на основе  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  совместно с катализатором 5%Ni+1%Ru/Pr<sub>0,3</sub>Ce<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>2</sub> при углекислотной конверсии метана при 700 °С в течение 110 часов показала выход водорода ~45%, степень разделения водорода ~35%, поток водорода через мембрану 1,4 мл H<sub>2</sub>/(см<sup>2</sup>·мин), а рабочая стабильность мембраны сохранялась более 100 часов.

### **Основные результаты исследования**

1. Впервые в условиях сверхкритических параметров ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 120\text{ атм}$ ) в непрерывно-проточном реакторе в присутствии изопропилового спирта методом сольвотермального синтеза были получены сплавы, содержащие Ni, Cu, Co, Ag, сложные оксиды  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-\sigma}$ , а также композиты на их основе  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  и  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$ . Согласно данным РФА, образец  $\text{LaNbO}_4$  представляет собой смесь моноклинной фазы [PDF 01-083-1911] и высокотемпературной тетрагональной фазы [PDF 00-050-0919], при этом их соотношение изменяется в зависимости от роста температуры прокаливания.

2. Влияние методов синтеза на структурные, текстурные и поверхностные свойства полученных сплавов, содержащих Ni, Cu, Co, Ag, сложных оксидов  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4$ ,  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{4-\sigma}$ , а также композитов на их основе  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  и  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$  было исследовано с

использованием методов БЭТ (Брунауэра–Эмметта–Теллера), рентгенофазового анализа (РФА), высокоразрешающей трансмиссионной электронной микроскопии (ВР ТЭМ) с EDX микроанализом, измерения плотности, четырёхзондового метода и импедансной спектроскопии для определения электропроводности, изотопного обмена в проточном реакторе и температурно-программируемого восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -ТПВ).

3. Были исследованы электропроводность и коэффициенты диффузии кислорода синтезированных композитов  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  и  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$ . Установлено, что электропроводность композита  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  составляет  $\sigma \sim (3,2 \cdot 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-5}) \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  в диапазоне 500–700 К, что несколько выше по сравнению с образцами  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCuO}_x$ . Коэффициенты диффузии кислорода  $((5-6) \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с})$  и энергия активации ( $\sim 260 \text{ кДж/моль}$ ) позволили выявить механизмы протонного и ионного транспорта в данных материалах. Полученные данные подтверждают перспективность композитов для мембранных и каталитических применений.

4. Асимметричная протонпроводящая мембрана на основе  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  в сочетании с каталитическим слоем 5% Ni + 1% Ru/Pr<sub>0,3</sub>Se<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>2</sub> продемонстрировала высокую эффективность в условиях МКА (метана углекислотной конверсии). При температуре 700 °С конверсия  $\text{CH}_4$  составила  $\sim 60\%$ , конверсия  $\text{CO}_2$   $\sim 80\%$ , выход водорода  $\sim 45\%$ , а доля селективно выделенного через мембрану водорода достигла  $\sim 35\%$ . Зарегистрированный поток водорода составил  $j(\text{H}_2) = 1,4 \text{ мл H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ . В ходе 100 часовых испытаний на стабильность работоспособность мембраны сохранялась на удовлетворительном уровне: поток водорода снизился от 1,4 до 0,88 мл  $\text{H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ . Скорость деградации, составляющая около 1,2% в час, соответствует значениям, приведённым в литературе для мембран на основе Pd и допированных бариевых цератов.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов**

- Впервые была разработана методика синтеза сплавов  $\text{NiCuO}_x$ ,  $\text{NiCoO}_x$ ,  $\text{CoCuO}_x$ ,  $\text{NiCoAgO}_x$ , сложных оксидов с шеелитовой структурой и композитов на их основе в среде изопропанола при высоких критических параметрах различными способами.

- Впервые исследованы транспортные свойства композитов: протонная проводимость определена методом импедансной спектроскопии, а подвижность решётчного кислорода - методом изотопного обмена; рассчитаны коэффициенты диффузии кислорода.

- Разработана методика нанесения композитов на пористую металлическую основу, обеспечивающая высокую водородную проницаемость в среднетемпературном диапазоне.

- Получены асимметричные протонпроводящие мембраны на основе  $\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{NbO}_4:\text{NiCoO}_x$  и образцы с катализатором 5% Ni + 1% Ru/Pr<sub>0,3</sub>Se<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,32</sub>O<sub>2</sub> на основе пористых металлических носителей создан мембранный реактор и проведены исследования реакции сухой конверсии метана с углекислым газом при температуре 700–800 °С.

**Теоретическая значимость диссертационной работы** заключается в выявлении физико-химических закономерностей протонного и электронного переноса в материалах на основе ортониобатов лантана и металлооксидных композитов, а также в теоретическом обосновании взаимосвязи между структурными особенностями асимметричных протонпроводящих мембран и их транспортными свойствами.

**Практическая значимость** исследования заключается в том, что предложенные методики синтеза оксидов, сплавов и композитов в условиях высоких критических параметров могут быть адаптированы для оксидов других структурных типов и, в целом, для различных материалов.

Традиционные технологии производства водорода (промышленные процессы, основанные на цикле парового риформинга топлива) требуют больших энергозатрат и не подходят для создания малых установок. Использование каталитических мембранных реакторов позволяет рассматривать способ производства чистого водорода как альтернативный, перспективный для применения в удалённых районах. Например, протонпроводящие мембраны могут использоваться для обеспечения топливных элементов с источником питания.

Разработка материалов с высокой подвижностью кислорода и водорода, оптимизация их состава и структуры, выбор параметров процессов и математическое моделирование, а также изготовление и испытание пилотных каталитических реакторов позволяют эффективно превращать углеродсодержащие топлива и спирты в синтез-газ и водород. При этом использование мембранного реактора и материалов с низким содержанием ценных металлов способствует снижению себестоимости процесса.

**Личный вклад автора.** Сбор, структурирование и содержательный анализ научной литературы по теме; синтез сплавов, сложных оксидов и композитов; обработка и анализ полученных результатов; подготовка статей для научных публикаций на основе проведённых исследований.

#### **Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации**

По результатам диссертационно-исследовательской работы опубликовано 11 работ, в том числе: 2 статьи (Journal of Composites Science (Ceramics and Composites) Q2 – 65% и Chimica Techno Acta (General Chemical Engineering) Q3 – 30%).

1. D.T. Altynbekova, B.K. Masalimova, Yu.N. Bespalko, K.R. Valeev, N. Eremeev, E. Sadovskaya, T. Kriger, A. Ulikhin, A. Ukhina, M. Simonov, V.A. Sadykov. Simple Approach to the Fabrication of Lanthanum Orthoniobates and Nanocomposites with Ni, Cu, and Co Metal Nanoparticles Using Supercritical Isopropanol // (Web of Science – Q2) J. Compos. Science. 2022, 6, 243. <https://doi.org/10.3390/jcs6090243> - Подготовка первоначального варианта статьи, оформление результатов исследования в текстовой форме и формирование основных разделов (первоначальная рукопись).

2. N. Eremeev, D.T. Altynbekova, Yu.N. Bespalko, K.R. Valeev, T. Kriger, A. Ishchenko, E. Suprun, V.A. Sadykov. Hydrogen production by dry reforming of methane in a catalytic reactor with La niobate-based hydrogen separation membrane

// (Web of Science – Q3) Chimica Techno Acta (General Chemical Engineering Q3 30%) - Сбор и систематизация данных, формальный анализ, проведение исследований, наглядное представление результатов.

*4 статьи опубликованные в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки и МНВО РК:*

1. D.T. Altynbekova, B.K. Masalimova, Yu.N. Bespalko, K.R. Valeev, T. Kriger, V.A. Sadykov. Синтез нанокристаллических сложных оксидов в сверхкритических спиртах // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. Серия «Химия и технологии». - 2020. - Том 4. - С. 6 - 13. Разработка концепции, методики, формальный анализ, проведение исследований, написание - первоначальная рукопись.

2. Т.Алтынбекова, Б.К. Масалимова, К.Р.Валеев, Ю.Н.Беспалко, В. А.Садыков. Синтез металлических наночастиц и их сплавов с использованием сверхкритических флюидов // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. Серия «Химия». - № 3. - С. 13 - 20. - Сбор и систематизация данных, формальный анализ, проведение исследований, наглядное представление результатов, написание - первоначальная рукопись.

3. Алтынбекова Д.Т., Масалимова Б.К., Ю.Н.Беспалко, В. А.Садыков. Обзор электролитов на основе ортониобата лантана. Структура и протон проводимость // Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия «Химия. География. Экология». – № 4. – С. 18–34. - Поиск и отбор литературы, критический анализ, систематизация и сравнение, формулирование выводов, написание и редактирование текста.

4. Алтынбекова Д.Т., Бегенова Б.Е., Дарменбаева А., Аканова М.Д., Масалимова Б.К. Синтез и исследование протонной проводимости нанокompозита на основе сложного оксида ( $\text{LaNbO}_4$ ) и сплава ( $\text{NiCoO}_x$ ) // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан. - 2025. - Т. 2. - № 354. - С. 152 - 163. - DOI: 10.32014/2025.2518-1483.350. - Сбор и систематизация данных, формальный анализ, проведение исследований, визуализация результатов, написание - Оригинальный рукописный текст (первоначальный вариант).

*В материалах международных научно-практических конференций опубликованы 5 тезисов докладов:*

1. Д.Т.Алтынбекова, Б.К. Масалимова, К.Р.Валеев, Ю.Н.Беспалко, В. А.Садыков. Синтез нанокристаллических сложных оксидов сольвотермальным методом. Синтез нанокристаллических сложных оксидов сольвотермальным методом // Химическая технология функциональных материалов : материалы VI Междунар. рос.-казах. науч.-практ. конф. (Алматы, 2020). – Алматы : КазНУ им. аль-Фараби, 2020. – С. 15–18. - Оригинальный вариант.

2. Д.Т.Алтынбекова, К.Р.Валеев, Ю.Н.Беспалко, М.Н.Симонов, В. А.Садыков. Получение новых материалов для протонпроводящих мембран сверхкритических спиртах. XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритически

флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» 21 – 25 июня 2021 г. г. Новосибирск - Оригинальный вариант.

3. Д.Т.Алтынбекова, Б.К. Масалимова, К.Р.Валеев, Ю.Н.Беспалко, В. А.Садыков. Синтез нанокристаллических ниобатов лантана с использованием новых методов. Получение новых материалов для протонпроводящих мембран в сверхкритических спиртах // Труды XI Международного Биримжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы : КазНУ им. аль-Фараби, 2021. – С. 203–204. - Оригинальный вариант.

4. Д.Т.Алтынбекова, Б.К. Масалимова. Синтез нанокompозитов в присутствии сложных оксидов и сплавов для протонпроводящих мембран с использованием новых методов // Материалы Международной научно-практической конференции «Тенденции развития естественных и технических наук в современном мире». – Петропавл, 18 ноября 2022 г. – С. 251–253. - Оригинальный вариант.

5. Д.Т.Алтынбекова, А.Б. Мейрамбек, Ж.Ж.Елемес, Б.К. Масалимова. Методы, применяемые для производства водорода // Актуальные проблемы естественных наук : материалы XII Международной научно-практической конференции, посвящённой 125-летию первого президента Академии наук Казахстана К. И. Сатпаева. – 12 апреля 2024 г. – С. 429–432.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из стандартных разделов: нормативные ссылки, обозначения и сокращения, введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты экспериментов и их обсуждение, список использованной литературы и приложение.