

На правах рукописи

КРЮЧКОВА ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА

**Углекислотная конверсия метана на
каталитических системах из сложных оксидов со
структурой перовскита $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$
(A = Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co)**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов»

**Научный
руководитель:**

Шешко Татьяна Федоровна
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической и коллоидной химии
ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов

Официальные оппоненты:

Бухаркина Татьяна Владимировна
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической технологии
углеродных материалов
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Снытников Павел Валерьевич
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «24» декабря 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ПДС 0200.002 Химические науки при ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, ауд. 708 (зал №2).

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://dissovet.rudn.ru> и в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан « ____ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е.Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

В последние годы многие исследования посвящены способам превращения метана в основные продукты нефтехимической отрасли: этилен, метанол, формальдегид и т.д. Наибольший интерес представляет использование CH_4 для производства синтез-газа, который является основным сырьем для получения водорода, метанола и диметилового эфира, также для получения углеводородов методом Фишера-Тропша.

Развитие химии и технологии процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ существуют в двух различных направлениях:

- а) определение оптимальных условий проведения процессов получения синтез-газа на уже созданных каталитических системах;
- б) поиск и разработка новых высокоэффективных и селективных катализаторов с целью повышения эффективности технологий образования синтез-газа.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является привлекательным методом получения синтез-газа и его промышленного использования, так как этот процесс обладает рядом преимуществ: использование в качестве реактантов двух парниковых газов – метана и углекислого газа (экологическая составляющая), производство синтез-газа с молярным соотношением $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$. Именно такое низкое отношение H_2/CO необходимо для многих технологий: производства углеводородов по методу Фишера-Тропша в присутствии железных катализаторов, в реакции гидроформилирования, формальдегида, диметилового эфира и многих других органических соединений. А получаемый водород может применяться в топливных элементах¹.

Однако главными ограничениями практического применения УКМ являются эндотермичность процесса и отсутствие активного и стабильного катализатора, который бы не дезактивировался вследствие осаждения углерода на его поверхности в ходе процесса.

¹ Mun-Sing, Ahmad Zuhairi Abdullah, and Subhash Bhatia. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // Chem.Cat.Chem. – 2009. – № 1. - P. 192–208.

Использование в качестве катализаторов систем на основе благородных металлов позволяет существенно снизить температуру процесса, но их применение экономически невыгодно из-за высокой стоимости. Существенным недостатком моно- и биметаллических систем на основе никеля или кобальта является быстрая дезактивация вследствие зауглероживания поверхности. Таким образом, снижение температуры и разработка высокоэффективных и стойких к зауглероживанию систем является актуальной задачей для этого процесса.

Решением проблемы по созданию высокоэффективных, активных и стабильных каталитических систем может стать применение в качестве каталитических систем смешанных оксидов типа ABO_3 , где А и В - два катиона (обычно А – лантаноид, В – переходный металл) и О - кислородный анион. Сложные оксиды со структурой перовскита, обладающие комплексом уникальных физико-химических свойств, смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, благодаря высокой активности и термической стабильности, а также более низкой стоимости по сравнению с традиционными катализаторами на основе благородных металлов, находят применение как катализаторы для высокотемпературных процессов².

Степень разработанности темы исследования.

Исследованию каталитической реакции углекислотной конверсии метана посвящено довольно большое количество работ, но в основном рассматриваются металлические или нанесенные системы на основе благородных или переходных металлов (Fe, Co, Ni). В последнее время особое внимание обращено к изучению более сложных структур - оксидов с перовскитоподобной структурой. Появилось много работ, посвященных исследованию взаимосвязи «состав – свойства оксидов ABO_3 и $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ », где А – катион РЗЭ, катионы Ca, Sr, Ba; а В - катион переходного металла, а также Ga, In. Данные системы обладают комплексом уникальных электромагнитных свойств (сегнетоэлектрические, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость, мультиферроизм), проявляют высокую механическую прочность, термостабильность, каталитическую активность (в т.ч.

² Gunardson, H.H., Abrardo, J.M. Produce CO rich synthesis gas // Hydrocarbon Processing. – 1998. – V. 66. – № 4. – P. 87–93.

пониженное коксообразование в ходе каталитических процессов), что делает данные сложные оксиды перспективными для гетерогенного катализа.

Варьирование состава систем $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ заменой катионов в А- и В-положениях позволяет создавать катализаторы различных процессов с направленной селективностью. Известно, что перовскитные соединения каталитически активны в отношении прямого разложения NO при высокой температуре (данная реакция является одной из трудных реакций в катализе: $2NO \rightarrow N_2 + O_2$), паровой конверсии метана, синтеза Фишера-Тропша, DeNOx процессов.

Целью данной работы является изучение особенностей протекания процесса УКМ в присутствии сложных перовскитоподобных оксидов типа $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co$), а также выявление корреляций между способом получения, катионным и анионным составом, физико-химическими свойствами исследуемых систем и их каталитическими характеристиками в процессе УКМ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- синтез перовскитоподобных сложных оксидов типа $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co; n = 1, 2, \dots, \infty$) и исследование полученных систем комплексом физико-химических методов исследования (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, Мёссбауэровская и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии, определение удельной поверхности методом БЭТ, температурно-программируемое восстановление водородом, термогравиметрический анализ);
- изучение каталитических свойств перовскитоподобных сложных оксидов типа $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co$) в условиях углекислотной конверсии метана;
- исследование влияния условий синтеза и типа слоистой структуры перовскитоподобных сложных оксидов на адсорбционную и каталитическую активность, селективность процесса УКМ;
- установление влияния природы элементов в А - и В - положениях структуры перовскита на каталитическую активность сложных оксидов, выявление природы активных центров;

- изучение взаимодействия реакционных газов с поверхностью каталитических систем и исследование влияния реакционной среды на характеристики процесса УКМ;
- исследование возможности повышения активности новых перовскитоподобных катализаторов путем обработки поверхности в термических, восстановительных, окислительных и УВЧ-условиях;
- изучение эволюции структуры перовскитоподобных сложных оксидов в ходе каталитических испытаний комплексом физико-химических методов.

Научная новизна. Впервые изучены особенности протекания процесса УКМ и выявлены закономерности в ряду: «условия синтеза – структура – физико-химические свойства – адсорбционные и каталитические свойства» для сложных оксидов типа $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co; n = 1, 2, \dots, \infty$). Установлено, что золь-гель синтез позволяет получить образцы перовскитов с лучшими каталитическими характеристиками по сравнению с твердофазным синтезом. Впервые установлена закономерность между активностью катализатора и числом перовскитных слоев (доля SrO) в структуре сложных оксидов $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$ и $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$. Показано, что неизовалентное замещение гадолиния на стронций приводит к появлению различных форм железа, в том числе состояния Fe^{4+} , что подтверждено методом Мёссбауэровской спектроскопии. Увеличение доли Fe^{4+} приводит к снижению каталитической активности сложных оксидов. Определены условия существования на поверхности катализатора определенных форм водорода, оксидов углерода и углеводородных частиц. На основании каталитических и адсорбционных данных установлено, что образование карбонатных комплексов протекает на центрах А-типа, а за формирование водорода отвечают атомы переходного металла в В-позиции структуры перовскита. Исследована возможность улучшения каталитических характеристик феррита гадолиния путем активации поверхности: установлено, что использование УВЧ-обработки приводит к росту селективности по водороду.

Теоретическая и практическая значимость работы. Представленная работа вносит определенный вклад как в фундаментальные, так и в прикладные исследования, направленные на создание активных и стабильных к спеканию и зауглероживанию

каталитических систем на основе сложных оксидов со структурой перовскита $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = \text{Gd, Sr, B} = \text{Fe, Mn, Co; } n = 1, 2, \infty$) процесса углекислотной конверсии метана.

Детальный анализ экспериментальных данных показал рациональность использования подходов к выбору состава, методу синтеза исследуемых систем. Установленные корреляции в ряду «условия синтеза – структура – физико-химические свойства – адсорбционные и каталитические свойства» могут быть использованы для дальнейших исследований в области совершенствования катализаторов процесса УKM. Полученные данные о стабильности кобальт-содержащих оксидов $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ в условиях УKM в течение 130 часов подтверждают перспективность использования таких систем в практически значимых процессах химического синтеза.

Работа выполнена в соответствии с планом работ кафедры физической и коллоидной химии, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00940 А, 16-33-0097 мол_а, 17-03-00647) и Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «У.М.Н.И.К.» (договор № 7048ГУ/2015 от 03.08.2015). А также при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности РUDН среди ведущих мировых научно-образовательных центров в 2016-2020 гг.

По результатам диссертационного исследования получен патент на изобретение № 2660648 от 9.07.2018 г.

Методология и методы исследования. Исследования каталитической активности сложнооксидных систем вели на проточной каталитической установке, анализ продуктов осуществлялся хроматографическим методом на приборе Кристалл 2000М (колонка с Porapak Q, детекторы по теплопроводности и пламенно – ионизационный). Для изучения адсорбции реагентов и продуктов реакции применен метод термопрограммированной десорбции. Для определения кристаллической и электронной структуры, состояния поверхности наносистем до и после каталитических испытаний использовались методы рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии,

Мёссбауэровской спектроскопии, температурно-программируемого восстановления, термического анализа и измерения удельной поверхности по БЭТ.

Положения, выносимые на защиту:

– Результаты каталитических испытаний перовскитоподобных сложных оксидов типа $GdFeO_3$ в отношении получения синтез-газа методом углекислотной конверсии метана; исследование влияния условий синтеза данных перовскитов, условий проведения реакции, различных обработок на каталитическую активность ферритов.

– Результаты исследования влияния на каталитическую активность перовскитоподобных сложных оксидов $A_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr; n = 1, 2, \dots, \infty$) типа слоистой структуры, установление корреляций между природой А-элемента, В-элемента, структурой каталитической системы и активностью в условиях УКМ.

– Эволюция структуры изученных сложных оксидов в ходе каталитических испытаний.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов на базе ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Санкт-Петербургского государственного университета и институтов РАН, а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью между собой и с литературными сведениями.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач работы и планировании экспериментов, в подборе и анализе научной литературы по теме исследования. Автор лично конструировал установку для проведения каталитических экспериментов, самостоятельно проводил все каталитические эксперименты, анализировал продукты реакции методами газовой хроматографии, принимал активное участие в обсуждении, интерпретации и представлении всех полученных результатов: физико-химических и каталитических характеристик образцов. Диссертант занимался подготовкой к публикации статей и тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты научных исследований в рамках диссертационного исследования были представлены и обсуждены на российских и международных научных конференциях и конгрессах: *III Всероссийская научная конференция (с международным участием) "Успехи синтеза и комплексообразования"* (Москва –

2014), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара – 2014), Sviridov Readings 2015: 7th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education (Минск – 2015), X International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (Светлогорск – 2016), I Всероссийская молодёжная школа-конференция Успехи синтеза и комплексообразования (Москва – 2016), Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X) (Светлогорск – 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород – 2017), NANOCON-2017 (Брно (Чехия) – 2017), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level” (Москва - 2018).

Полнота изложения материалов диссертационной работы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 28 работ, среди которых 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 3 статьи – индексированные в базах данных Scopus и/или WoS, получен патент РФ на изобретение (№ 2660648 от 9.07.2018г.). Результаты представлены на 22 российских и международных научных конференциях (опубликованы тезисы докладов).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка литературных источников. Материал диссертации изложен на 186 страницах, содержит 28 таблиц, 94 рисунка. Список литературных источников включает 198 наименований.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация по своим задачам, содержанию, новизне, методам исследования соответствует формуле специальности 02.00.04 «Физическая химия» в области исследований по пунктам: п.3 «*Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях*» и п.10 «*Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции*» паспорта специальности 02.00.04 «Физическая химия».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, включающий три раздела, в которых рассмотрено современное состояние исследований по тематике диссертационной работы. В первом разделе представлен анализ публикаций по способам получения синтез-газа, более детально описана реакция УКМ, состояние, перспективы развития и механизмы процесса УКМ, используемые каталитические системы, в том числе на основе сложных оксидов. Во втором – описаны особенности строения сложных оксидов со структурой перовскита, методы их синтеза и физико-химические свойства. В последнем разделе приведены сведения о каталитических системах на основе сложных оксидов со структурой перовскита в условиях окислительной конверсии метана в синтез-газ. На основании литературных данных сформулированы цель и задачи научного исследования. Обозначена актуальность исследований перовскитов как катализаторов УКМ.

Во главе «Экспериментальная часть»³ изложены методики получения каталитических систем, физико-химические методы исследования катализаторов, описание лабораторной установки, методика проведения каталитического эксперимента и обработки полученных экспериментальных данных.

Третья глава («Результаты и их обсуждение») посвящена исследованию свойств перовскитоподобных сложных оксидов $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = \text{Gd, Sr}$; $B = \text{Fe, Mn, Co}$) как катализаторов получения синтез-газа в условиях углекислотной конверсии метана.

В первом разделе описываются физико-химические свойства исследуемых перовскитных систем. Рентгенофазовый анализ показал, что все изучаемые сложные оксиды с общей формулой GdBO_3 ($B = \text{Fe, Mn, Co}$), синтезированные как твердофазным методом, так и золь-гель технологией, однофазны и имеют

³ Автор выражает благодарность д.х.н., профессору кафедры химической термодинамики и кинетики Химического института СПбГУ Зверевой И.А., инженеру Ресурсного центра СПбГУ, к.х.н., Числовой И.В. и аспиранке Яфаровой Л.В. за помощь в синтезе и исследовании структуры образцов. Автор выражает благодарность к.х.н., доценту кафедры неорганической химии Курилкину В.В. за помощь в проведении синтеза (твердофазный синтез манганитов и кобальтитов) образцов.

орторомбическую структуру перовскита. При использовании золь-гель технологии происходит небольшое уширение пиков, которое свидетельствует об образовании более мелкодисперстных частиц (рисунки 1а).

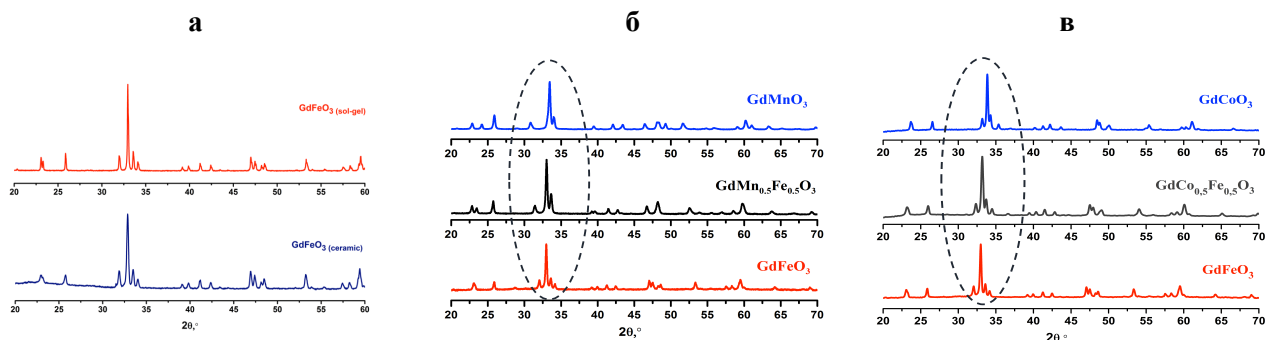


Рисунок 1. Дифрактограммы сложных оксидов $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0,5; 1,0$)

Замена металлов Fe → Mn и Fe → Co в анионной подрешетке перовскита способствует появлению на дифрактограммах небольшого сдвига параметров 2θ в область больших углов (рисунки 1б,в), что свидетельствует о некотором искажении структуры перовскита $GdVO_3$.

Варьирование состава в А-положении, то есть введение дополнительного слоя SrO, приводит к искажению кристаллической решетки перовскита: оксиды состава $GdSrFeO_4$ и $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ имеют тетрагональную кристаллическую решетку (рисунки 2).

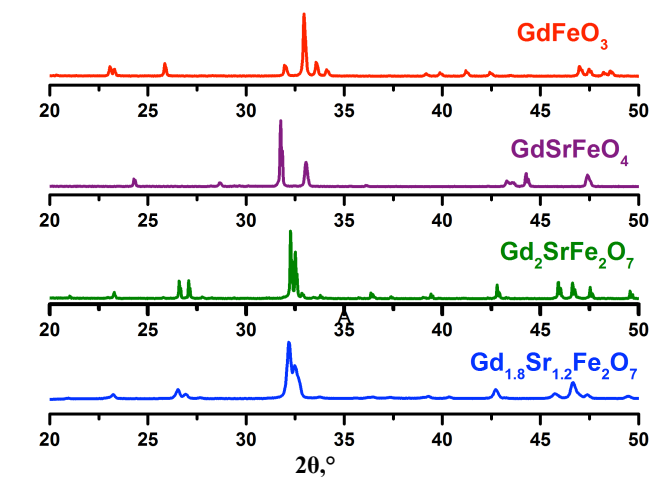


Рисунок 2. Дифрактограммы сложных оксидов с различным количеством перовскитных слоев

Результаты сканирующей электронной микроскопии сложных оксидов $GdVO_3$ ($V = Fe, Mn, Co$) с числом перовскитных слоев $n=\infty$ (рисунки 3), синтезированных золь-гель методом, демонстрируют различия в морфологии частиц. В случае феррита полученные частицы анизотропны, правильной формы, с пористой структурой, длина кристаллитов составляет 100 – 200 нм с диаметром около 50 нм. Частицы манганитов и кобальтитов обладают сферической формой, с размером кристаллитов порядка 100-200 нм, причем в случае манганита наблюдались более крупные частицы с менее выраженной пористостью. Неизовалентное замещение гадолиния на стронций

привело к изменению морфологии частиц – вытягиванию кристаллитов до 150-200 нм.



Рисунок 3. Микрофотографии сложных оксидов $GdVO_3$ ($V = Fe, Mn, Co$), синтезированных золь-гель технологией

Исследование методом *Мёссбауэровской спектроскопии* сложных ферритов, полученных золь – гель технологией, позволило выявить в образцах $GdFeO_3$ атомы железа в состоянии Fe^{+3} , в двух полях различной симметрии, а в сложных оксидах $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ – сосуществование двух форм железа: Fe^{+3} , находящее в различных полях симметрии и Fe^{+4} . Исследование соединений, полученных керамической технологией, показало наличие гетеровалентного состояния атомов железа только в образце $SrFeO_{3-\delta}$, в отличие от $GdFeO_3$ и $Gd_{2-x}Sr_xFe_2O_7$, в которых атомы железа находятся в единственном состоянии – Fe^{+3} .

Изучение состояния атомов Mn и Co в сложных оксидах проводилось с помощью *метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. Данные представлены в *таблице 1*. В случае марганец- и кобальт-замещенных образцов $GdMe_xFe_{1-x}O_3$ ($Me = Mn, Co; x = 0; 0,5; 1$) спектры РФЭ Mn 2p и Co 2p выявили наличие гетеровалентного состояния: Mn^{3+} и Mn^{4+} и Co^{2+} и Co^{3+} , соответственно. А на обзорных РФЭ-спектрах для исследованных образцов наблюдались пики O 1s на уровне 528-532 эВ, характерные для так называемого решеточного и поверхностного кислорода.

Таблица 1. Данные РФЭС для сложных оксидов

Образец	Gd	Fe	Me = Co	Me = Mn
$GdFeO_3$	+3 (141,6 и 1188,5 эВ)	+3 (711,0 эВ)	-	-
$GdMe_{0,5}Fe_{0,5}O_3$	+3 (141,6 и 1188,5 эВ)	+2; +3 (711,0; 724,0 эВ)	+2; +3 (779,97 эВ ; 794,0 эВ)	+3; +4 (641,8; 653,7 эВ)
$GdMeO_3$	+3 (141,6 и 1188,5 эВ)	-	+2; +3 (779,97 эВ ; 794,0 эВ)	+3; +4 (641,8; 653,7 эВ)

И, если для манганитов, гетеровалентное состояние обуславливает появление «дырок» в структуре, то для Co-содержащих образцов – кислородных вакансий, а наличие поверхностных форм кислорода – к изменению длин связей Me – O – Me, то есть и к искажению структуры перовскита.

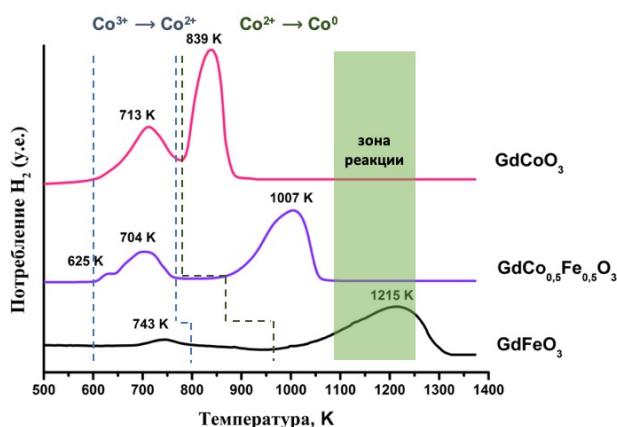


Рисунок 4. Профили ТПВ сложных оксидов $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x = 0; 0,5; 1,0$)

773-1023 К, и, соответственно, дальнейшему разрушению кристаллической структуры.

Также приведены данные по значениям удельной поверхности для всех исследованных перовскитов: сложные оксиды имеют довольно малую величину $S_{уд,ВЕТ}$ до $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ за исключением марганец-содержащих образцов.

Во *втором разделе* для оценки вклада в каталитическую активность каждой составляющей структуры перовскита описаны опыты с порошкообразными простыми оксидами: Gd_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 и Co_3O_4 , а также с механическими смесями оксидов: $Gd_2O_3+Fe_2O_3$, $Gd_2O_3+MnO_2$ и $Gd_2O_3+Co_3O_4$. Проведение реакции УКМ на оксидах,

содержащих переходный металл и гадолиний, выявило зависимость показателей процесса от природы элемента. Каталитические свойства простых оксидов изменяются в ряду: $MnO_2 < Fe_2O_3 \approx Gd_2O_3 < Co_3O_4$. Комбинирование оксидов

По данным H_2 -ТПВ (рисунок 4) установлено, что процесс восстановления всех железо-содержащих оксидов с образованием Fe^0 происходит при температурах выше 1073 К, то есть железо-содержащие системы достаточно стабильны в условиях катализа. Внедрение кобальта в В-положение $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ приводит к снижению $T_{восст}$ основного пика до

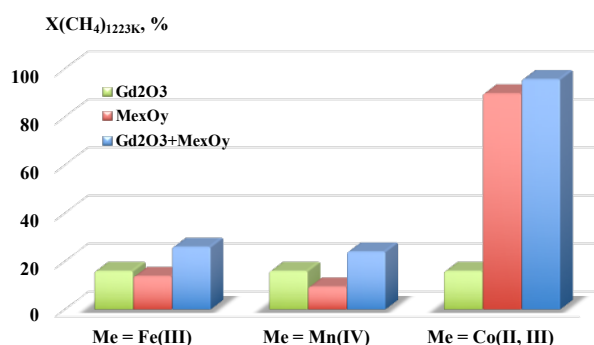


Рисунок 5. Значения конверсии метана в зависимости от природы переходного металла в оксидных системах

переходных металлов с оксидом гадолиния (механические смеси) дало увеличение как конверсий реагентов, так и скоростей образования продуктов реакции, по сравнению с однокомпонентными системами (рисунки 5).

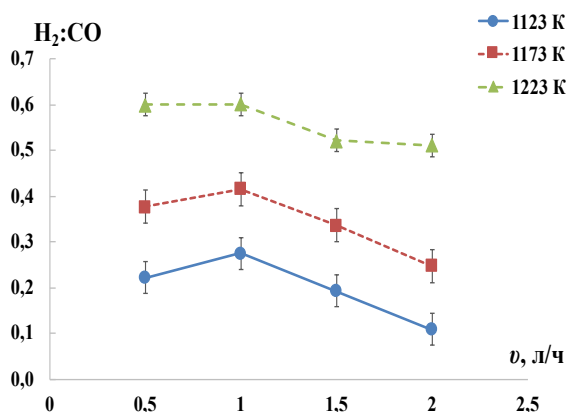


Рисунок 6. Зависимость соотношения синтез-газа от скорости подачи реакционной смеси для GdFeO_3 (citric s-g)

протекание реакции происходит в кинетической области именно при скоростях подачи около 1 л/ч и, таким образом, дальнейшие опыты проводились при скоростях 0,9 – 1,0 л/ч (рисунки 6).

На рисунке 7 представлены скорости образования продуктов реакции для сложных оксидов GdFeO_3 , синтезированных различными методиками. Образцы были получены золь-гель методом с использованием лимонной кислоты или глицина, а также твердофазным синтезом. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что золь-гель метод с использованием лимонной кислоты позволяет получить образцы с лучшими каталитическими характеристиками.

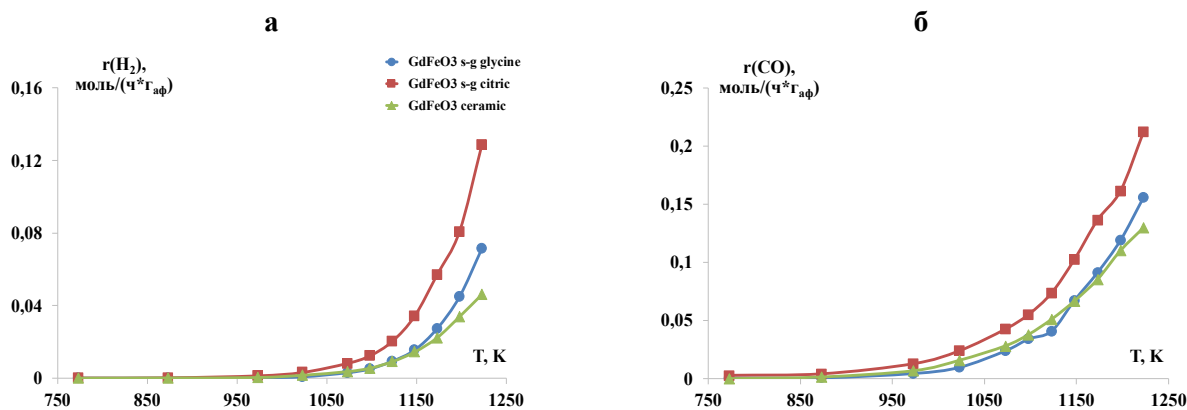


Рисунок 7. Температурные зависимости скоростей образования водорода (а) и монооксида углерода (б) для сложных оксидов GdFeO_3 , синтезированных различными методиками

Также отметим, что на всех исследуемых образцах обнаружено незначительное количество воды, а скорости образования монооксида углерода оказались выше значений, полученных для водорода, что указывает на протекание помимо основной реакции побочного процесса – «reverse steam reforming» (реакции, обратной паровой конверсии CO)⁴.

Для повышения активности наноструктурированных ферритов было исследовано влияние различных обработок на $GdFeO_{3(s-g \text{ citric})}$ (рисунок 8). Отсутствие значительного эффекта связано со стабильностью и устойчивостью структуры ферритов, в том числе и к водородной атмосфере. Согласно данным ТПВ на феррите происходит только частичное восстановление железа (до Fe^{2+}) с сохранением структуры перовскита, причем основной пик восстановления лежит в области 1215 К, что соответствует конечной температуре катализа.

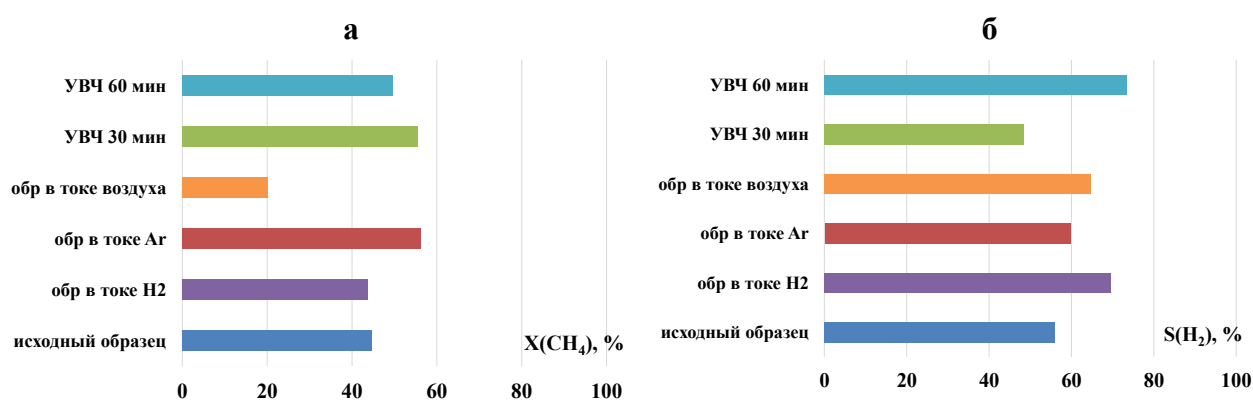


Рисунок 8. Влияние обработок поверхности $GdFeO_{3(s-g \text{ citric})}$ на конверсии метана (а) и селективности по водороду (б)

Модифицирование поверхности феррита гадолиния кобальтом, в отличие от марганца, имело «положительный» эффект. Нанесение дополнительных активных центров в виде CoO_x на поверхность $GdFeO_3$ приводило к увеличению активности сложного оксида (таблица 2), в то время как введение на поверхность частиц MnO_x вызывало ингибирование процесса УКМ по сравнению с «чистым» ферритом. Кроме того, в отличие от кобальта наличие марганца привело к снижению значений баланса по углероду.

⁴ Nikoo, M.K., Amin, N.A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // Fuel Process Technol. – 2011.– V. 92(3) – P. 678–691.

Таблица 2. Значения конверсий CH_4 , CO_2 , селективностей по CO и H_2 , соотношения синтез-газа и баланса по углероду для $\text{MeO}_x/\text{GdFeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$) в сравнении с ферритом

Образец	T = 1223 K					carbon balance, %
	X(CH_4), %	X(CO_2), %	S(CO), %	S(H_2), %	$\text{H}_2:\text{CO}$	
1 wt. % $\text{MnO}_x/\text{GdFeO}_3$	47	45	64	27	0,43	83
5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{GdFeO}_3$	67	41	68	24	0,42	83
GdFeO_3	45	60	80	56	0,60	89
1 wt.% $\text{CoO}_x/\text{GdFeO}_3$	93	51	99	71	0,61	100
5 wt.% $\text{CoO}_x/\text{GdFeO}_3$	97	88	90	82	0,86	90

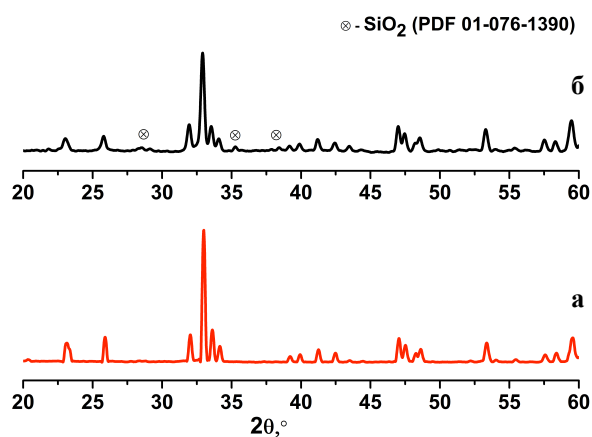


Рисунок 9. Дифрактограммы для сложного оксида $\text{GdFeO}_{3(\text{s-g citric})}$ до (а) и после (б) каталитических испытаний

анализ Мёссбауэровских спектров выявил сохранение степени окисления железа после каталитических испытаний, но увеличение доли магнитоупорядоченных состояний. Таким образом, температура и реакционная среда не оказывают влияния на структуру сложного оксида GdFeO_3 .

Четвертый раздел направлен на исследование каталитической активности замещенных в А-положении ферритов в условиях УКМ. Усложнение структуры перовскита (искажение кристаллической решетки, а, соответственно, и переход от структуры перовскита к слоистой перовскитоподобной структуре) показало наличие корреляции между числом перовскитных слоев (n) и каталитической активностью сложных оксидов. В ряду GdFeO_3 ($n = \infty$), $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), GdSrFeO_4 ($n = 1$) наблюдалось снижение каталитической активности (рисунок 10). В то же время добавление стронция в структуру сложного оксида позволяет снизить отложение углерода на поверхности катализаторов.

При изучении эволюции каталитических систем из GdFeO_3 после проведения реакции установлено, что фазовый состав GdFeO_3 остается неизменным (рисунок 9). Данные СЭМ сложных оксидов свидетельствуют о некоторой агломерации частиц, приводящей к уменьшению удельной поверхности образцов, в результате высокотемпературного процесса.

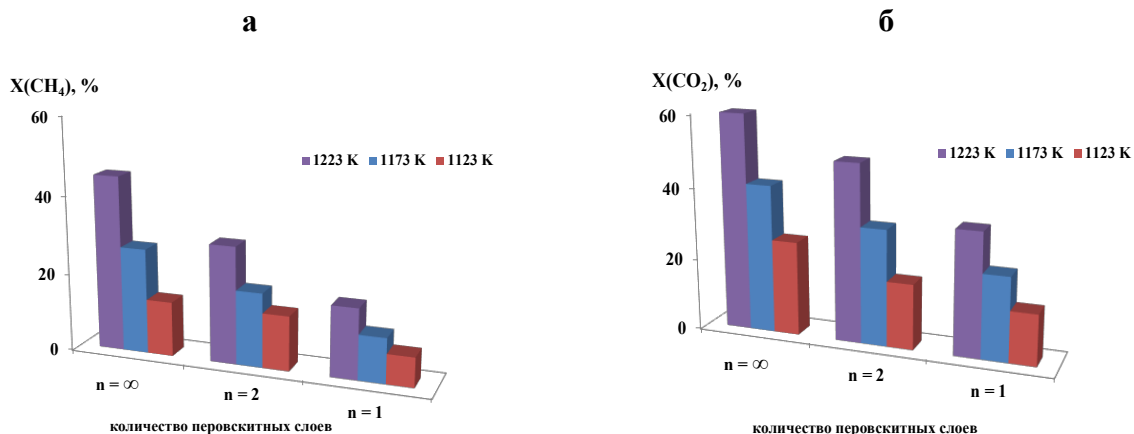


Рисунок 10. Температурные зависимости конверсий метана (а) и диоксида углерода (б) для сложных оксидов $\text{GdFeO}_{3(s-g)}$, $\text{GdSrFeO}_{4(s-g)}$, $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_{7(s-g)}$

Отметим, что, так же, как и в случае с перовскитным GdFeO_3 , образцы, полученные золь-гель методом, показали более высокие каталитические характеристики по сравнению с «керамическими» оксидами (рисунок 11), что может быть связано с морфологией частиц (нанокристаллическое состояние, пористая структура у золь-гель образцов).

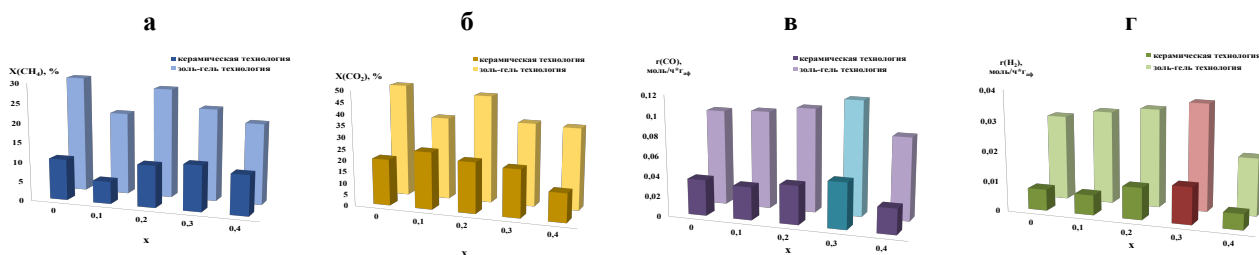


Рисунок 11. Зависимости конверсий CH_4 (а) и CO_2 (б), скоростей образования CO (в) и H_2 (г) при $T = 1223 \text{ K}$ от x для образцов состава $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Fe}_2\text{O}_7$

Физико-химический анализ образцов после каталитических испытаний показал, что, как и в случае ферритов, стронций замещенные сложные оксиды сохранили свой фазовый состав. По данным СЭМ наблюдалась небольшая агломерация частиц и поверхность приобрела шероховатую структуру. Анализ данных, полученных методом Мёссбауэровской спектроскопией, позволил установить, что под действием реакционной среды в слоистых оксидах, синтезированных золь-гель методом, происходит восстановление Fe^{4+} до Fe^{3+} . Помимо восстановления $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в структуре твердых растворов после катализа происходит перераспределение магнитоупорядоченных форм Fe^{3+} , находящихся в различных полях симметрии, то есть в условиях катализа происходит изменение кислородного окружения у атомов железа.

В пятом разделе исследовано взаимодействие реакционных газов – CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , с поверхностью структуры катализаторов методом термопрограммируемой десорбции. Показано существование двух молекулярных форм адсорбции монооксида углерода: α -CO – линейная, β -CO – многоцентровая, наличие которых на поверхности определяется структурой оксида: увеличение числа перовскитных слоев подавляет образование многоцентровых (мостиковых) форм. Установлено, что на слоистых перовскитоподобных ферритах диоксид углерода адсорбируется молекулярно, с образованием карбонатных и карбоксилатных комплексов и диссоциативно с рекомбинацией при десорбции в CO_2 . Соотношение форм адсорбции определяется структурой оксида, числом перовскитных слоев, валентным состоянием железа и его координационной ненасыщенностью. Выявлено наличие двух форм абсорбированного водорода: *слабосвязанного (молекулярного)* и *прочносвязанного (ПСВ)*. Предположено растворение водорода в объеме перовскитов. Установлено, что наиболее интенсивно процессы диссоциации метана и образования CH_x -частиц протекают на GdFeO_3 , а чередование перовскитных слоев и слоев каменной соли в GdSrFeO_4 $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ затрудняют этот процесс.

Шестой раздел посвящен тестированию свойств частично и полностью замещенных сложных оксидов типа $\text{GdB}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($B = \text{Mn}, \text{Co}$) в реакции УКМ. Данные каталитического эксперимента представлены в *таблице 3*.

Таблица 3. Значения конверсий CH_4 , CO_2 , селективности по H_2 , соотношения синтез-газа и баланса по углероду для $\text{GdB}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($B = \text{Mn}, \text{Co}$), полученных золь-гель методом

Образец	T = 1223 K				
	X(CH_4), %	X(CO_2), %	S(H_2), %	$\text{H}_2:\text{CO}$	carbon balance, %
<i>GdMnO₃</i>	30	28	19	0,26	95
<i>GdMn_{0,8}Fe_{0,8}O₃</i>	20	57	77	0,47	95
<i>GdMn_{0,5}Fe_{0,5}O₃</i>	43	45	28	0,33	89
<i>GdMn_{0,2}Fe_{0,8}O₃</i>	22	58	81	0,52	95
<i>GdFeO₃</i>	45	60	56	0,60	89
<i>GdCo_{0,2}Fe_{0,8}O₃</i>	98	99	73	1,13	66
<i>GdCo_{0,5}Fe_{0,5}O₃</i>	84	96	73	0,99	72
<i>GdCo_{0,8}Fe_{0,2}O₃</i>	95	99	76	1,08	73
<i>GdCoO₃</i>	96	99	79	1,04	65

Показано, что замена железа на марганец приводила к снижению каталитических характеристик сложных оксидов, в то время как введение небольших

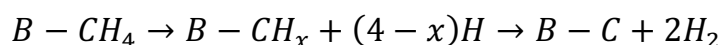
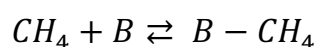
количеств кобальта в анионную подрешетку перовскита способствует существенному росту активности. В то же время, наличие марганца в В-положении анионной подрешетки снижает зауглероживание поверхности каталитических систем в отличие от перовскитов с внедренным кобальтом.

Для частично замещенных кобальтом или марганцем образцов под действием реакционной среды происходило образования фазы феррита гадолиния и фазы переходного металла (Mn, Co), что не наблюдалось у $GdFeO_3$. Для кобальт-замещенных образцов $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ с $x = 0,5$ и $1,0$ после катализа на дифрактограммах были обнаружены пики, соответствующие образованию фаз Gd_2O_3 , Co и $Gd_2O_2CO_3$.

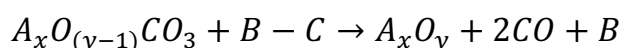
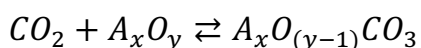
Анализ данных СЭМ исследованных замещенных образцов показал, что в результате высокотемпературных каталитических испытаний для всех систем наблюдается незначительная агломерация частиц, связанная со спеканием кристаллитов.

Комплексом методов физико-химического исследования образцов выявлено образование различных форм углерода на поверхности именно Co-содержащих каталитических систем в процессе углекислотной конверсии метана: пиролитического кокса и нитчатой формы – углеродных нанотрубок. Однако для всех изученных оксидов образование «смолы» и «инкапсулирования» частиц катализатора и последующей его дезактивации выявлено не было.

В **заключении** сопоставлены физико-химические и каталитические результаты исследования, которые позволяют предположить химизм процесса УКМ на сложных оксидах со структурой перовскита: хемосорбционные процессы для CO_2 и CH_4 протекают на центрах различной природы. Вероятно, образование поверхностных карбонатов идет на атомах Gd (*A-позиция структуры перовскита*), а на атомах Fe, Mn и Co (*B-положение*) протекает формирование атомарного водорода и CH_x -радикалов. Полученные и описанные экспериментальные данные хорошо согласуются с механизмом процесса, предложенным Мун-Сигном⁵:



⁵ Mun-Sing, Ahmad Zuhairi Abdullah, and Subhash Bhatia. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // Chem.Cat.Chem. – 2009. – № 1. - P. 192–208.



Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Проведенное исследование по применению перовскитоподобных сложных оксидов состава $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr; B = Fe, Mn, Co$) как катализаторов получения синтез-газа методом углекислотной конверсии метана показывает целесообразность и перспективность изучения данных каталитических систем; обоснована их эффективность относительно процесса УКМ. Однако, некоторые выявленные закономерности требуют более детального исследования, таким образом, видится дальнейшее продолжение исследований в данной области.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы особенности протекания углекислотной конверсии метана на перовскитоподобных сложных оксидах $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A=Gd, Sr, B = Fe, Mn, Co$) и выявлены закономерности в ряду: «условия синтеза – структура – физико-химические свойства – адсорбционные и каталитические свойства».

2. Установлено, что золь-гель метод позволяет получать образцы с более высокими каталитическими характеристиками по сравнению с твердофазным синтезом.

3. Усложнение структуры сложного оксида (уменьшение количества перовскитных слоев, переход от структуры перовскита к перовскитоподобной) приводит к снижению каталитической активности исследованных оксидов.

4. Неизовалентное замещение Gd^{3+} на Sr^{2+} приводит к искажению структуры сложного оксида и появлению гетеровалентного состояния атомов железа (Fe^{3+} и Fe^{4+}) и изменению кислородного окружения атомов железа, что отражается на каталитических характеристиках. Показано, что увеличение доли атомов Fe^{4+} в стронций-содержащих сложных оксидах приводит к снижению каталитической активности феррита.

5. Установлено, что каталитические характеристики (активность, селективность по водороду, а также соотношение синтез-газа) определяются природой металла в В-позиции перовскита и увеличиваются в ряду:



6. Частичное замещение железа на кобальт в структуре перовскита $GdMe_xFe_{1-x}O_3$ ($Me = Co, Mn; x = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$) приводит к увеличению каталитической активности феррита, а введение марганца в анионную подрешетку – к ее снижению и уменьшению отложения углерода на поверхности. Для всех исследуемых $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ конверсии метана и диоксида углерода достигали ~ 96-100%, а соотношение синтез-газа было близким к стехиометрическому.

7. Установлено влияние В-металла на образование углерода в ходе процесса УКМ: для железо- и марганец-содержащих сложных оксидов имеет место образование только поверхностных форм С в виде пиролитического кокса, для кобальт-содержащих – помимо C_s идет образование нитчатых форм углерода (углеродные нанотрубки).

8. Установлено, что под действием реакционной среды идет формирование каталитически-активных центров. Предположено, что Gd_2O_3 (А-положение) ответственен за адсорбцию CO_2 и его последующую хемосорбцию в СО через образование карбонатных комплексов, а ионы переходных металлов (В-положение, В = Fe, Mn, Co) – за адсорбцию CH_4 и формирование атомарного водорода.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Ведущие рецензируемые научные журналы, рекомендуемые ВАК РФ:

1. Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, Т.А. Крючкова, И.А. Хайруллина, И.В. Числова, И.А. Зверева «*Взаимодействие оксидов углерода и водорода с Fe_2O_3 и $A_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ ($A = Gd, Sr, n = 1, 2, \dots, \infty$)*» // Журнал Физической химии, 2016, том 90, № 6, с. 860–865.

2. Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, Т.А. Крючкова, И.А. Хайруллина, И.В. Числова, Л.В. Яфарова, И.А. Зверева «*Исследование влияния способа получения и состава сложных оксидов $(Gd,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ на их каталитические свойства в углекислотной конверсии метана*» // Российские Нанотехнологии, т. 12, № 3-4, 2017, с. 45-52.

3. Т.Ф. Шешко, Т.А. Крючкова, Ю.М. Серов, И.В. Числова, И.А. Зверева «*Новые смешанные перовскитоподобные катализаторы $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ в углекислотной конверсии метана и производстве легких олефинов*» // Катализ в промышленности, т. 17, № 1, 2017, с. 51-59.

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus:

4. Yafarova, L.V., Chislova, I.V., Zvereva, I.A., **Kryuchkova, T.A.**, Kost, V.V., & Sheshko, T.F. «*Sol-gel synthesis and investigation of catalysts on the basis of perovskite-type oxides $GdMO_3$ ($M = Fe, Co$)*» // Journal of Sol-Gel Science and Technology (**Q2**), 2019, 92 (2), pp. 264-272. doi:10.1007/s10971-019-05013-3.

5. Sheshko T.F., **Kryuchkova T.A.**, Zimina V.D., Serov Y.M., Zvereva I.A., Yafarova L.V. «*Environmental catalysis: dry reforming of methane over $(Gd,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ perovskite-type ferrites*» // Conference paper, 2016 2nd International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering (SEEE2016), DEStech Publications, Inc., 2016, pp. 142-146 (**Web of Science**).

6. **Kryuchkova Tatiana**, Sheshko Tatiana, Zimina Victoriya, Kurilkin Vladimir, Serov Yurii, Zvereva Irina, Yafarova Liliya. «*Effect of the B-site cation in $GdBO_3$ ($B = Fe, Mn, Co$) perovskite-type oxides on catalytic performances for syngas production*» // Conference paper, NANOCON 2017 – Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials - Research & Application, TANGER Ltd., Ostrava, Czech Republic, EU, 2018, pp. 327-332 (**Scopus, Web of Science**).

Авторские свидетельства и патенты:

7. **Крючкова Т.А.**, Зими́на В.Д., Шешко Т.Ф., Курилкин В.В., Серов Ю.М. «*Наноструктурированный перовскитоподобный сложный оксид гадолиния как катализатор получения синтез-газа углекислотной конверсией метана и способ его получения*» // Патент РФ № 2660648 от 9.07.2018 (Бюл. № 19).

Материалы конференций, сборники научных трудов:

8. **Т.А. Крючкова**, И.А. Хайруллина, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, И.В. Числова, И.А. Зверева «*Особенности углекислотной конверсии метана на наноструктурированных перовскитоподобных ферритах гадолиния и стронция*» // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса, 2-5 октября 2014 года, Самара / ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014, с. 113.

9. **Т.А. Крючкова**, И.А. Хайруллина, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, И.В. Числова, И.А. Зверева «*Влияние катионного состава перовскитоподобных ферритов на их каталитическую активность в углекислотном риформинге метана*» // Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием “Достижения и проблемы современной химии”, Санкт-Петербург, 10-13 ноября 2014 года, тезисы докладов, 2014 г., с. 169.

10. **Т.А. Крючкова**, И.А. Хайруллина, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов, И.В. Числова, И.А. Зверева «*Синтез и каталитические свойства наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния и стронция*» // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) "Успехи синтеза и комплексообразования", Москва, 21-25 апреля 2014, тезисы докладов.- М:РУДН.-2014, с. 174.

11. **Т.А. Kryuchkova**, I.A. Khairullina, T.F. Sheshko, Y.M. Serov, I.V. Chislova, I.A. Zvereva «*Catalytic properties features of perovskite-type ferrites in dry (carbon dioxide) methane reforming*» // Sviridov Readings 2015: 7th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 7-11 April, 2015: Book of Abstracts – Minsk: Krasico-Print, 2015, pp. 52-53.

12. **Т.А. Kryuchkova**, I.A. Khairullina, T.F. Sheshko, Y.M. Serov, I.V. Chislova, I.A. Zvereva « *$(Gd,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ catalysts applied in dry (carbon dioxide) methane reforming*» // EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources.

European Congress on Catalysis. Kazan (Russia) 30th Aug. - 4th Sept., 2015. [Electronic resource] = ЕвропаКат XII. Катализ: сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов. Европейский конгресс по катализу: abstracts, pp. 1860-1861.

13. Sheshko T.F., **Kryuchkova T.A.**, Dementieva M.V., Serov Y.M., Yafarova L.V., Zvereva I.A. «*New hybrid perovskite-type catalysts $(Gd,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$ for dry reforming of methane and subsequent light olefins production*» // CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING. II Scientific-Technological Symposium (STS-II) (17-23 April, 2016, Belgrade, Serbia [Electronic resource] : Abstracts, pp. 181-182.

14. И.А. Хайруллина, **Т.А. Крючкова**, Т.Ф. Шешко, Л.В. Яфарова «*Взаимосвязь каталитических свойств, состава и морфологии наноструктурированных перовскитоподобных оксидов $(Gd,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}$* » // Успехи синтеза и комплексообразования : тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г. – Москва : РУДН, 2016.-с.300.

15. Д.Р. Шорова, **Т.А. Крючкова**, В.Д. Зими́на, Л.В. Яфарова «*Регулирование каталитической активности сложных перовскитоподобных оксидов $GdFeO_3$* » // Успехи синтеза и комплексообразования : тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г. – Москва : РУДН, 2016, с. 324.

16. Sheshko T.F., **Kryuchkova T.A.**, Zimina V.D., Serov Y.M., Yafarova L.V., Zvereva I.A. «*Effect of the preparation method of $GdFeO_3$ perovskites on their catalytic properties*» // Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference (MCR-X). (October 2 - 6, 2016, Svetlogorsk, Kalinigrad Region, Russia) [Electronic resource]: Book of abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS ed.: prof. V.I. Bukhtiyarov, - Novosibirsk: BIC, 2016. p.186

17. **Крючкова Т.А.**, Шешко Т.Ф., Хайруллина И.А., Серов Ю.М., Зверева И.А., Яфарова Л.В. «*Влияние состава сложных оксидов $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ на их каталитические свойства*» // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т. Т. 2а : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016, с. 387.

18. Yafarova L.V., **Kryuchkova T.A.**, Zimina V.D. «*Synthesis and investigation highly efficient catalysts for the production of cleaner fuels*» // X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» / Сборник тезисов докладов, 4-7 апреля 2017 г., Санкт-Петербург, с. 132.

19. **Kryuchkova T.A.**, Sheshko T.F., Zimina V.D., Serov Y.M., Zvereva I.A., Yafarova L.V. «*Synthesis, physical and chemical and catalytic properties of manganese-containing layered oxides*» // Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing : сборник тезисов четвертой международной научной конференции : в 2 ч. Москва, РУДН, 24–28 апреля 2017 г. – Москва : РУДН, 2017. ISBN 978-5-209-07930-9 Ч. 2 : Секции «Неорганическая и координационная химия», «Физическая и коллоидная химия». – 127 с.: ил. ISBN 978-5-209-07932-3 (ч. 2), с. 97

20. **Kryuchkova T.A.**, Sheshko T.F., Zimina V.D., Serov Y.M., Zvereva I.A., Yafarova L.V. «*Synthesis and physical-chemical properties research of catalysts based on iron-containing layered oxides*» // BORESKOV READINGS. IV Scientific Conference dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (April 19-21, 2017, Novosibirsk, Russia) [Electronic resource] : Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS ed.: Prof. V.I. Bukhtiyarov, - Novosibirsk: BIC, 2017, p. 137.

21. Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., **Крючкова Т.А.**, Зими́на В.Д., Яфарова Л.В., Зверева И.А. «*Исследование каталитических свойств сложных оксидов $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ в углекислотной конверсии природного газа*» // III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса, 22-26 мая 2017,

Нижний Новгород / ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2017. – 1 эл. опт. диск CD-R, с. 256.

22. Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Зими́на В.Д., Серов Ю.М., Яфарова Л.В., Зверева И.А. «Влияние марганца на каталитические свойства сложного оксида $GdFeO_3$ В углекислотной конверсии метана» // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». 28 июня – 30 июня 2017 г. Плёс. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2017, с. 271-272.

23. Zimina V.D., Kryuchkova T.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A. G., Serov Y.M., I.V. Chislova, L.V. Yafarova, I.A. Zvereva «Investigation of $GdCo_xFe_{1-x}O_3$ ($x=0; 0,5; 1$) perovskites as catalysts for syngas production via dry reforming of methane» // CATALYTIC HYDROPROCESSING IN OIL REFINING. III Scientific-Technological Symposium (STS-III) (April 16-20, 2018, Lyon, France) [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; ed.: Prof. Alexandr Noskov, Prof. Andrey Zagoruiko, Dr. Oleg Klimov – Novosibirsk : BIC, 2018, pp. 202-203.

24. Т.А. Kryuchkova, E.B. Markova, V.D. Zimina, M.V. Odintsova, T.F. Sheshko, L.V. Yafarova, I.A. Zvereva «The preparation of light olefins over perovskite-type systems» // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (May 20-23, 2018, Moscow, Russia) [Electronic resource]: Abstracts / Boreskov institute of Catalysis SB RAS; ed.: prof. V.I. Bukhtiyarov, prof. O.N. Martyanov – Novosibirsk: BIC, 2018, pp. 251-252.

25. Kryuchkova T.A., Kost V.V., Sizykh A.V., Zimina V.D., Sheshko T.F., Yafarova L.V., Zvereva I.A. «Catalytic behaviour of surface cobalt on $GdFeO_3$ perovskite in the syngas production» // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 26 – 30 июня 2018 г. Иваново: Материалы конференции.– ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. 2018, Т. 2, с. 19-20.

26. Tatiana Sheshko, Tatiana Kryuchkova, Almina Sharaeva, Liliya Yafarova, Irina Zvereva «The performance evaluation of nanostructured perovskite-type oxides $GdB'O_3$ ($B=Fe, Co, Mn$) for Carbon monoxide hydrogenation» // ANNIC2018 - Applied NANOTECHNOLOGY and NANOSCIENCE International Conference, Berlin, Oct 22-24, 2018 BOOK OF ABSTRACTS, pp.137-138.

27. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Serov Y.M., Kost V.V., Sharaeva A.A., Zimina V.D., Yafarova L.V., Zvereva I.A. «The evaluation of nanostructured perovskite-type oxides $SrFeO_{(3-\delta)}$, $GdFeO_3$, $GdSrFeO_4$ and $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ in catalytic processes» // II Стручковские чтения. Международная конференция по кристаллохимии и структурной биологии = The 2nd Struchkov Meeting. International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology : сборник тезисов. Москва, РУДН, 13–16 ноября 2018 г. – Москва : РУДН, 2018, pp. 51-52.

28. Sheshko T.F., Sharaeva A.A., Kost V.V., Kryuchkova T.A., Chislova I.V., Zvereva I.A., Yafarova L.V. «SrO integration effect on structure and activity of perovskite-type oxides $GdFeO_3$ for DRM and FTS» // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XI). XI International Conference./ October 7-11, 2019, Sochi, Krasnodar region, Russia [Electronic resource]: Abstracts/ eds.: Prof. V.I. Bukhtiyarov, Prof. K.P. Bryliakov, Prof. E.A. Kozlov a, Dr. Kaichev V.V. - Novosibirsk: BIC, 2019, pp. 322-323.