

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

Условия формирования наноструктурированных состояний в галлиймарганцевых оксидах

Яценко Д.А., Никулина О.С., Булавченко О.А.

Введение

Сложные марганецсодержащие оксиды представляют интерес как катализаторы для полного окисления углеводородов и СО. В частности, алюмомарганцевые катализаторы Mn-Al-O хорошо изучены и нашли применение в промышленности. В Mn-Al-O системах был обнаружен эффект термоактивации [1], при этом они обладают высокой термостабильностью - до 1000°C. Ранее были детально изучены структурные аспекты активации оксидных алюмомарганцевых катализаторов [2]. Установлено, что рост активности связан с появлением наноструктурированных состояний, формирующихся вследствие расслоения высокотемпературной фазы смешанного оксида со структурой шпинели.

Наша работа является продолжением этих исследований, но основное внимание будет уделено ранее не изученной оксидной Ga-Mn системе, для которой отсутствует фазовая диаграмма и известно только образование смешанных оксидов состава $MnGa_2O_4$ [3]. Хотя галлий считается химическим аналогом алюминия, каталитические свойства таких систем также до сих пор не исследовались.

Низкая стоимость Al, по сравнению Ga обеспечила распространённость именно алюмомарганцевых систем в качестве катализаторов. Однако оксидные Ga-Mn системы имеют потенциальные перспективы: возможно, такие системы будут обладать более высокими каталитическими характеристиками или стабильностью при более высоких температурах. Интерес к этим катализаторам проявляют, в частности, наши коллеги из ИППУ СО РАН, с которыми мы будем взаимодействовать в рамках этого проекта (основная часть образцов для исследований будет синтезирована в ИППУ СО РАН).

Цель и основные задачи исследования

Для алюмомарганцевой системы было показано, что формирование каталитически активных наночастиц на основе $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ происходит вследствие частичного расслоения высокотемпературной фазы смешанного оксида со структурой шпинели. Причиной расслоения является окисление ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} , приводящее к их диффузии на поверхность исходной фазы.

В рамках предлагаемого проекта планируется осуществить синтез галлиймарганцевых оксидов шпинельного типа и методами высокотемпературной рентгенографии *in situ* изучить их поведение в различных средах.

Целью работы является исследование условия формирования наноструктурированных состояний в галлиймарганцевых оксидах, потенциально обладающих высокой каталитической активностью.

Для достижения необходимо решить следующие задачи:

- Фазовый анализ серий смешанных Ga-Mn оксидов, синтезированных различными методами и в различных условиях.
- Выявление условий формирования однофазных образцов со структурой шпинели с различным соотношением катионов Ga и Mn.
- Выполнение *In situ* высокотемпературных дифракционных экспериментов на воздухе и в условиях пониженного давления кислорода для галлиймарганцевых шпинелей $Mn_{3-x}Ga_xO_4$.
- Исследование химических и фазовых превращений, протекающих при расслоении твердых растворов $Mn_{3-x}Ga_xO_4$ в различных режимах нагрева и охлаждения.
- Исследование микро- и наноструктуры продуктов распада твердых растворов шпинелей и установление структурных механизмов их расслоения.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

Мы ожидаем, что галлиймарганцевые оксиды должны быть близки по своему поведению к ранее изученным алюмомарганцевым, поэтому предполагается синтезировать образцы разного состава и изучить методом рентгенографии на воздухе, в вакууме и в инертной среде в интервале температур от комнатной до 1100°C. Для характеристики объектов будут также привлекаться другие физико-химические методы исследования (микроскопия, адсорбция, дифференцирующее растворение, при необходимости – РФЭС и другие спектральные методы).

Имеющийся научный задел

На данный момент рентгенографически исследована серия марганецгаллиевых оксидных катализаторов, полученных методом соосаждения растворов нитратов Ga и Mn: 12% «MnO₂» / 88% Ga₂O₃ (1:7). Образцы были получены при температурах прокаливания 600-900°C на воздухе. Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл.1.

Таблица 1. Изменение фазового состава образцов в зависимости от температуры прокаливания.

(Mn:Ga)	Фазовый состав в зависимости от температуры прокаливания образцов на воздухе.			
	600°C	700°C	800°C	900°C
(1:7)	$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Mn_2O_3	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Mn_2O_3 $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ (следы)	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Mn_2O_3 $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ (следы)	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ $\text{Mn}_{1.53}\text{Ga}_{1.47}\text{O}_4$

Из таблицы видно, что при Mn:Ga = 1:7 в интервале температур 600-800°C фаза Mn_2O_3 , остаётся стабильной. При 700°C образуется смешанный Ga-Mn оксид со структурой шпинели, которое при 900°C меняет свой состав до $\text{Mn}_{1.53}\text{Ga}_{1.47}\text{O}_4$. Для оксида галлия (Ga_2O_3) с увеличением температуры наблюдается переход из γ - в термодинамически стабильную β -модификацию.

В итоге установлено образование твёрдого раствора со структурой шпинели $\text{Mn}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$, начиная с 700°C (Mn:Ga=1:7) в условиях избытка оксида галлия. Эти результаты схожи с поведением алюмомарганцевых систем (формированием смешанной шпинели при высокотемпературном прокаливании). Следующий шаг предполагает синтез шпинелей состава Mn:Ga=1:1, что является отдельной проблемой. Это позволит перейти к проведению дифракционных *In situ* экспериментов.

Использованная литература

1. Цырульников, П.Г., Сальников, В.С., Дроздов, В.А., Стукен, С.А., Бубнов, А.В., Григоров, Е.И., Калинин, А.В., Зайковский В.И. Исследование термоактивации алюмомарганцевых катализаторов полного окисления // Кин. Кат. – 1991. – Т. 32. - № 2. – С. 439-446.
2. Булавченко О.А. Структурные аспекты активации оксидных алюмокобальтовых и алюмомарганцевых катализаторов. Дисс. к.х.н. Новосибирск, 2010, 143 с.
3. Boucher, V.; Herpin, A.G.; Oles, A. Antiferromagnetism of the Spinel MnGa_2O_4 // J. Appl. Phys. – 1966. – №37. – С 960.