

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ ПО МПП  
«Структурные особенности гетеровалентных твердых растворов и их  
влияние на каталитическую активность в модельных реакциях  
окисления»

*Надеев Александр Николаевич, Иванов Дмитрий Валерьевич*

*Цель проекта*

Изучение закономерностей формирования фазового состава и структуры твёрдых растворов  $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ), определение условий их стабильности в широком диапазоне температур и в различных газовых средах (воздух, вакуум и т.д.). Исследование взаимосвязи между образованием подвижной формы кислорода и активностью в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота.

*Основные задачи*

В ходе выполнения проекта были поставлены следующие задачи:

1. С помощью методов прецизионной температурной рентгенографии для твердых растворов серий  $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) определить параметры структуры и коэффициенты термического расширения в широком диапазоне температур и в различных средах (на воздухе, в вакууме).
2. Провести каталитические испытания в модельных реакциях окисления  $\text{CH}_4$  и разложения  $\text{N}_2\text{O}$  образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ . Определить наиболее активные образцы.
3. С использованием поочередной подачи  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  на катализатор  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  попытаться подобрать условия, в которых будут преимущественно образовываться продукты парциального окисления метана.

*Степень выполнения поставленных в проекте задач*

В проекте были выполнены все поставленные задачи.

*Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта*

Методы исследования структуры образцов: высокотемпературная рентгенография при различных условиях (воздух, вакуум  $\sim 10^{-3}$  мбар), электронная микроскопия высокого разрешения, термогравиметрия. Для изучения динамики взаимодействия метана с

предварительно окисленными образцами использовали кинетический релаксационный метод. Каталитическая активность в реакциях разложения закиси азота и окисления метана, а также окислительно-восстановительные циклы проводили на каталитической установке с проточным реактором.

### *Основные результаты*

В первом отчете по данному проекту были приведены результаты исследований фазового состава, структуры и условий стабильности твёрдых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) в широком диапазоне температур и в различных средах (воздух, вакуум). Кроме того, для данных серий была изучена взаимосвязь между количеством слабосвязанного кислорода и особенностью структуры твердого раствора, а также определена роль слабосвязанного кислорода в стабилизации структуры перовскита.

На данном этапе нами был изучен фазовый и поверхностный состав серии смешанных оксидов со структурой перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0 \div 0.8$ ), приготовленных по методу Пекини, измерена их активность в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота. Для наиболее активного образца –  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  - обсуждаются результаты экспериментов с циклической попеременной подачей метана и кислорода.

### **Фазовый состав катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0 \div 0.8$ )**

Образцы серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0 \div 0.8$ ) были приготовлены по методу Пекини с последующем прокаливанием в муфеле при температуре 900 °С в течение 4 часов.

Согласно данным РФА, незамещенный манганит лантана является однофазным образцом со структурным типом перовскита и орторомбической кристаллической решеткой (Таблица 1). По мере замещения La на Sr ( $x$ ) наблюдается переход от однофазных к многофазным системам, который определяется предельным значением растворимости Sr в решетке перовскита. При малых степенях замещения Sr ( $x = 0.1 - 0.2$ ) образуется гексагональный перовскит. С увеличением содержания Sr в решетке объём элементарной ячейки уменьшается, что свидетельствует о постепенном внедрении Sr в решетку перовскита. Начиная со степени замещения  $x \geq 0.3$ , система становится многофазной. В дополнение к фазе перовскита образуется фаза слоистого перовскита –  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$ , состоящая из чередующихся слоёв оксида стронция и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Как следует из данных по величине объёма элементарной ячейки, степень включения стронция в решетку слоистого перовскита также возрастает с ростом  $x$ . Начиная со степени замещения  $x = 0.6$ , помимо перовскитоподобных фаз в образцах присутствовали  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Таблица 1. Фазовый состав и структурные параметры для образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

x	Фазовый состав	$S_s$ , $\text{м}^2/\text{Г}$	Параметры решетки (Å)			V/Z	Группа симметрии
			a	b	c		
0	$\text{LaMnO}_3$	2.8	5.486(2)	7.780(5)	5.492(2)	58.60	Pnma
0.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	2.7	5.524(3)		13.37(1)	58.89	R3(-)m
0.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	5.6	5.516(3)		13.38(5)	58.76	R 3(-)m
0.3	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	4.1	3.875(1)			58.19	Pm3m
	следы $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$						P4/nmm
0.4	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	4.3	3.888(5)			58.77	Pm3m
	два тв. p-па следы $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$		3.868(2)			57.87	Pm3m
							P4/nmm
0.5	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	5.5	3.888(2)			58.77	Pm3m
	два тв. p-па $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$		3.866(2) 3.857(4)			57.78 92.75	Pm3m P4/nmm
					12.47(1)		
0.6	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	3.5	5.527(4)		13.37(1)	58.95	R3(-)m
	$(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$		3.851(2)		12.46(1)	92.42	P4/nmm
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ $\text{SrCO}_3$						
0.7	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	4.2	5.524(3)		13.39(1)	58.97	R3(-)m
	$(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$		3.837(1)		12.49(1)	91.94	P4/nmm
	$\text{SrCO}_3$ $\text{Mn}_3\text{O}_4$						
0.8	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	3.8	5.515(5)		13.38(1)	58.74	R3(-)m
	$(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$		3.827(2)		12.477(5)	91.37	P4/nmm
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ следы $\text{SrCO}_3$						

Можно предположить, что при превышении предельно допустимой концентрации стронция в насыщенном твердом растворе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x > 0.2$ ) происходит его частичное разложение с образованием перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с низкой ( $x < 0.1$ , исходя из величины объёма элементарной ячейки) степенью включения стронция, фазы  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrCO}_3$ .

С увеличением степени замещения La на Sr интенсивность рентгенографических пиков фазы слоистого перовскита постепенно возрастала, достигала максимума при  $x = 0.7$  и затем снижалась. При этом объём элементарной ячейки уменьшался, что свидетельствует о постепенном замещении лантана на Sr в подрешетке перовскита. В литературе было показано, что фаза  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$  устойчива при высоких температурах ( $T > 1100$  °C) и низком парциальном давлении кислорода [1]. Образование фазы слоистого перовскита в

нашем случае может быть связано с особенностями метода приготовления (при прокаливании углеродсодержащих предшественников перовскитов происходит выделение оксидов азота и  $\text{CO}_2$ , обеспечивающее восстановительную атмосферу), низкой температурой и малым временем прокаливания.

Согласно данным высокотемпературного рентгенофазового анализа, нагрев как в вакууме, так на воздухе многофазного образца  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$  не приводит к изменению фазового состава. Образец является стабильным вплоть до температуры  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , при которой проводились кинетические исследования, и испытывает лишь термическое расширение (Рис. 1).

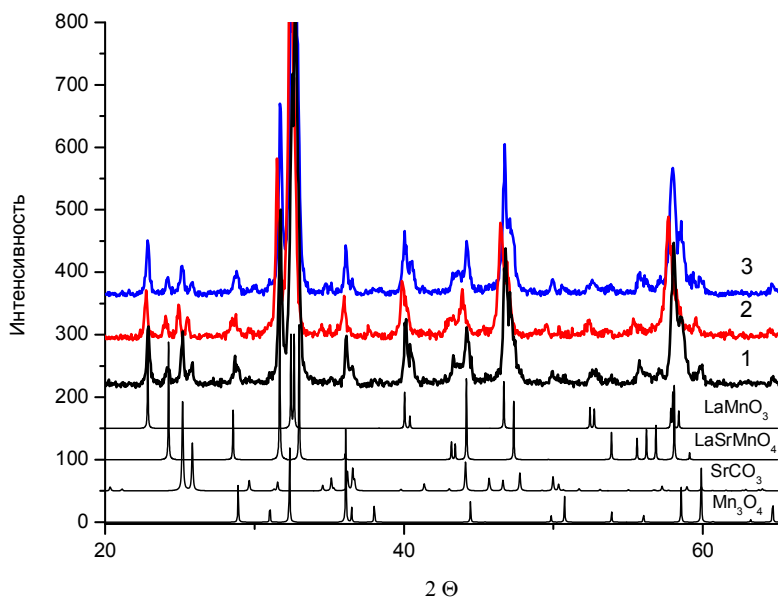


Рис. 1. Рентгенограммы исходного образца  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{MnO}_3$  - 1, после нагрева в вакууме до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  - 2 и охлаждения в вакууме до  $30\text{ }^\circ\text{C}$  - 3.

Важно отметить, что при нагревании в вакууме до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  структура перовскита сохраняется, но объём элементарной ячейки охлажденного в вакууме образца существенно увеличен по сравнению с исходным. Увеличение объёма элементарной ячейки без изменения симметрии элементарной ячейки ранее наблюдалось для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (см. первый отчет), и связано с необратимой потерей слабосвязанного кислорода, локализованного в кристаллической структуре и приводящего к образованию кислородных вакансий.

#### **Каталитическая активность серий La-Sr-Mn-O и La-Sr-Fe-O в реакции разложения закиси азота**

Каталитические испытания проводились в проточной установке при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и времени контакта  $5 \cdot 10^{-4}$  с в смеси  $0.15\%$   $\text{N}_2\text{O}$  (+  $3\%$   $\text{O}_2$ ). Навеска образцов составляла 3 - 40 мг (фракция 0.25 – 0.5) и соответствовала объёму катализатора 0.0325 мл. Для того чтобы

определить образцы с максимальной подвижностью кислорода, каталитические испытания проводились в присутствии и в отсутствие кислорода в газовой фазе. Если десорбция кислорода с поверхности катализатора является скоростью определяющей, то для образцов с низкой подвижностью кислорода можно ожидать проявление ингибирующего эффекта кислорода. Данные по каталитической активности образцов в зависимости от степени замещения лантана стронцием приведены на рис. 2.

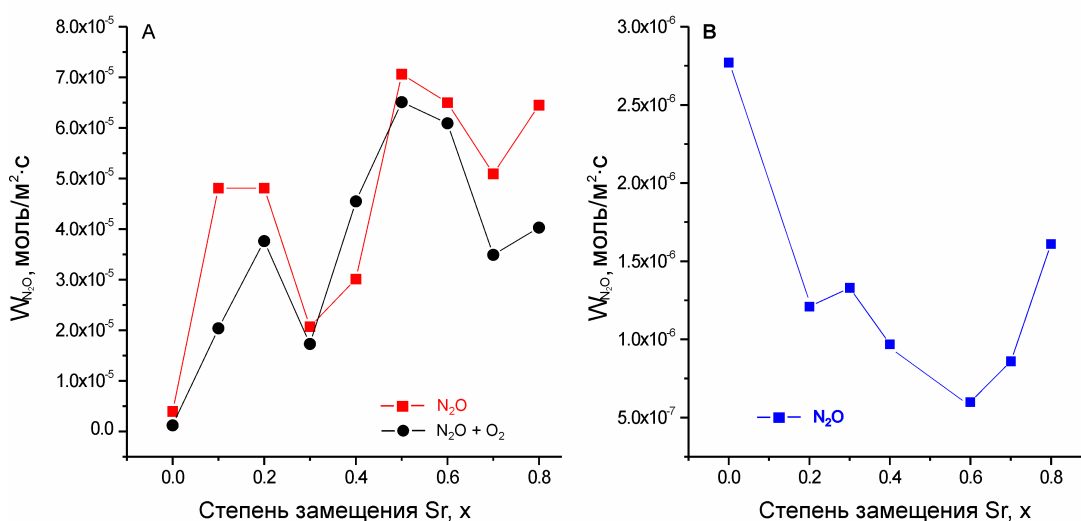


Рис. 2. Каталитическая активность образцов серии А - La-Sr-Mn-O и В – La-Sr-Fe-O в реакции разложения закиси азота в зависимости от степени замещения La на Sr. T=900 °C. Время контакта  $5 \cdot 10^{-4}$  с.

Из представленных результатов видно, что среди образцов серии La-Sr-Mn-O незамещенный LaMnO<sub>3</sub> является самым низкоактивным. В зависимости от степени замещения La на Sr можно выделить три области, которые характеризуются различными каталитическими свойствами. Первая область – область однофазных перовскитов ( $x = 0.1 \div 0.2$ ), где наблюдается достаточно высокая каталитическая активность, но проявляется большой ингибирующий эффект кислорода. При переходе к многофазным образцам ( $x = 0.4 \div 0.6$ ) наряду с высокой активностью, ингибирующее влияние кислорода на скорость реакции отсутствует. Для многофазных образцов с высокой степенью замещения Sr ( $x = 0.7 - 0.8$ ) проявление ингибирующего эффекта кислорода вновь становится заметным.

Наблюдаемый характер каталитической активности для серии La-Sr-Mn-O хорошо коррелирует с представлениями о структуре и строении поверхностного слоя частиц катализаторов. Так, в области однофазных перовскитов ( $x = 0.1 \div 0.2$ ) увеличение каталитической активности с ростом x может быть обусловлено формированием в структуре перовскита кислородных вакансий. Об этом свидетельствует увеличение объема элементарной ячейки с увеличением степени замещения La на Sr (Таблица 1).

Значительное увеличение каталитической активности при переходе к многофазным системам ( $x = 0.4 \div 0.6$ ), в которых согласно данным, полученным комплексом физико-химических методов, на поверхности находятся фаза слоистого перовскита –  $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_4$ ,  $Mn_3O_4$  и смешанные оксиды  $La_2O_3$ - $SrO$ , может быть обусловлено как высокой подвижностью кислорода по развитым межблочным границам, вследствие формирования микрогетерогенной структуры, так и высокой подвижностью кислорода фазы слоистого перовскита. Согласно литературным данным [2] формирование слоистых структур приводит к удалению кислорода из плоскости редкоземельного элемента с образованием кислородных вакансий и каналов, по которым может свободно диффундировать кислород. Дальнейшее уменьшение активности и проявление ингибирующего эффекта кислорода для образцов с  $x = 0.7 - 0.8$  может быть связано со значительным экранированием активной поверхности оксидами стронция и лантана, а также оксидом марганца. Таким образом, из данных по каталитической активности серии  $La$ - $Sr$ - $Mn$ - $O$  следует, что образцы, содержащие на поверхности фазу слоистого перовскита, проявляют максимальную активность в реакции разложения закиси азота.

Каталитическая активность образцов  $La$ - $Sr$ - $Fe$ - $O$  серии (рис. 2) в реакции разложения закиси азота изменяется немонотонно. На кривой зависимости активности от состава можно выделить две области: область составов с ромбической структурой перовскитов ( $x \leq 0.2$ ), в которой активность снижается с увеличением содержания стронция, и область составов с кубической структурой перовскитов ( $x > 0.6$ ), в которой активность возрастает с увеличением содержания стронция. Наблюдаемый рост активности с увеличением содержания  $Sr$  в области кубических перовскитов может быть обусловлен образованием концентрации кислородных вакансий, что приводит к образованию дополнительных координационно-ненасыщенных активных центров на поверхности и увеличению подвижности кислорода решетки. Обратную зависимость активности от состава в области ромбических растворов можно объяснить отсутствием в данных образцах кислородных вакансий, что подтверждается данными термогравиметрии.

Из сравнения каталитической активности в реакции разложения закиси азота двух серий можно предположить, что образцы серии  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  характеризуются более высокой подвижностью кислорода, чем образцы серии  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ .

#### **Каталитическая активность серии $La$ - $Sr$ - $Mn$ - $O$ в реакции полного окисления метана**

Для дальнейших каталитических испытаний в реакции полного окисления метана были выбраны три образца, которые значительно различались по фазовому составу и активности в реакции разложения  $N_2O$ : однофазные  $LaMnO_3$  и  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  – и

многофазный -  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Испытания проводились в проточной установке в интервале температур  $600 \div 900$  °C в смеси 9.12 %  $\text{CH}_4$  + 4.3 %  $\text{O}_2$  в He и времени контакта 0.01 с. Навеска образцов составляла 20 - 30 мг (фракция 0.25 – 0.5) и соответствовала объёму катализатора 0.1 мл. Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 3.

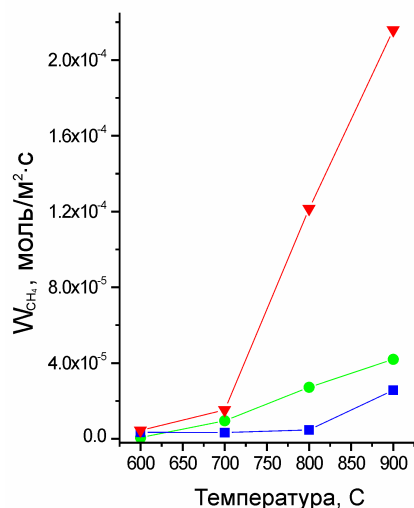


Рис. 3. Зависимость скорости реакции окисления метана от температуры для трех образцов серии La-Sr-Mn-O: ■ –  $\text{LaMnO}_3$ , ● –  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и ▼ –  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ .

Стоит отметить, что характер зависимости каталитической активности от степени замещения Sr совпадает с результатами каталитических испытаний в реакции разложения закиси азота (рис 2). Так, однофазный  $\text{LaMnO}_3$  является неактивным. При замещении La на Sr активность катализаторов возрастает и достигает максимального значения для многофазного образца  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . С увеличением температуры активность увеличивается немонотонно. Наибольшее увеличение активности наблюдается при переходе от 700 до 900 °C для  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , и при переходе от 800 до 900 °C для  $\text{LaMnO}_3$ . В первую это может быть обусловлено удалением слабосвязанного кислорода из решетки перовскита с образованием кислородных вакансий. Известно, что диффузия кислорода в перовскитах протекает по диффузионному механизму. Образование дополнительных кислородных вакансий открывает новые пути диффузии кислорода в объём и приводит к увеличению подвижности кислорода. Различия в температуре удаления слабосвязанного кислорода для разных образцов обусловлены различной энергией активации, которая определяется энергией связи кислорода в решетке перовскита. Таким образом увеличение активности при внедрении Sr в решетку перовскита для образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  обусловлено образованием подвижных форм кислорода и, как следствие, более высокой подвижностью кислорода по сравнению с

незамещенным перовскитом -  $\text{LaMnO}_3$  [3]. Многофазный образец  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  характеризуется максимальной подвижностью кислорода, которую можно объяснить как формированием на поверхности кислородно-дефицитной фазы слоистого перовскита с высокой концентрацией кислородных вакансий, так и микрогетерогенной структурой этого образца с высокой плотностью межблочных границ, способствующих быстрой диффузии кислорода.

### **Взаимодействие метана с предварительно окисленными образцами $\text{LaMnO}_3$ , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$**

Исследования динамических закономерностей протекания реакции окисления метана также проводились на трёх образцах -  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . Кинетической установке состояла из трех основных частей: 1) системы подачи газов и переключения исходных потоков, 2) реакторного узла, 3) системы анализа химического состава реакционной смеси во времени.

В качестве исходных веществ при проведении экспериментов использовались газовые смеси 4%  $\text{CH}_4$  + 1%  $\text{Ar}$  в  $\text{He}$  и 2%  $\text{O}_2$  в  $\text{He}$ , которые поступали из баллонов. Релаксационные эксперименты проводились в проточном реакторе, который представлял собой U-образную кварцевую трубку с внутренним диаметром 3 мм, работающем в режиме близком к идеальному вытеснению. Реактор помещался в высокотемпературную печь строго по оси, так чтобы градиент температуры по длине реактора отсутствовал. Температура в печи регулировалась с помощью регулятора температуры “Минитерм”. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары, присоединенной к внешней стенке реактора. Для ступенчатого ввода смеси использовался 6-ходовой кран с пневматическим приводом. Непрерывный анализ состава реакционной смеси проводился с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMS-200. За изменением состава реакционной среды следили по массам: 2-  $\text{H}_2$ , 4 –  $\text{He}$ , 15 –  $\text{CH}_4$ , 18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 27 –  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 28 –  $\text{CO}$ , 32 –  $\text{O}_2$ , 40 –  $\text{Ar}$ , 44 –  $\text{CO}_2$ .

В начале эксперимента катализатор ( $m = 10\text{-}20$  мг,  $V = 0.1$  мл) нагревался в смеси 2%  $\text{O}_2$  в  $\text{He}$  до 900 °С в течение 30 минут со скоростью газового потока 5 л/ч и затем подвергался окислительной обработке в течение 30 минут. После этого скорость расхода смеси 2%  $\text{O}_2$  в  $\text{He}$  увеличивалась до 13 л/ч, и на катализатор ступенчато подавалась смесь 4%  $\text{CH}_4$  + 1%  $\text{Ar}$  в  $\text{He}$  ( $v = 13$  л/ч). Вид релаксационных кривых после напуска метана представлен на рис 4. На представленных релаксационных кривых не приводится отклик  $\text{H}_2\text{O}$ , поскольку эксперименты проводились без обогрева капилляра, и выделение воды в газовую фазу происходило с существенной задержкой вследствие реадсорбции на стенках.



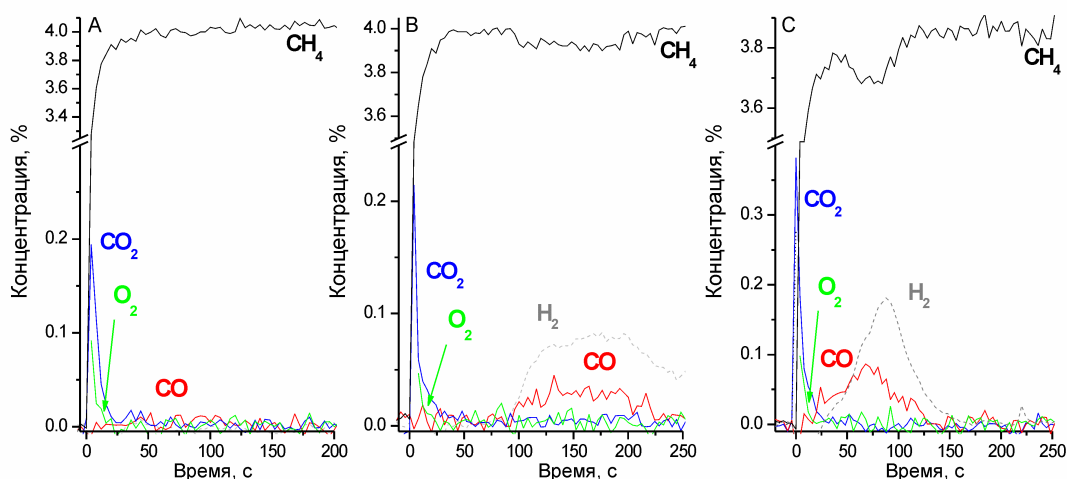


Рис 4. Кривые отклика состава реакционной смеси и инертной метки (Ar), полученные при ступенчатом переключении с 2% O<sub>2</sub> в He на смесь 4% CH<sub>4</sub> + 1% Ar в He на предварительно окисленных образцах LaMnO<sub>3</sub>, La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>MnO<sub>3</sub> и La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>.

Из приведенных кривых видно, что для всех образцов начальная скорость образования CO<sub>2</sub> достаточно высока, и концентрация CO<sub>2</sub> сразу достигает максимального значения, а затем быстро убывает до нуля, практически совпадая с кривой вымывания кислорода. После удаления адсорбированных поверхностных форм кислорода, на двух Sr замещенных образцах – La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> и La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> наблюдается постепенное образование продуктов парциального окисления – CO и H<sub>2</sub>. Однако для образца La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> выделение CO и H<sub>2</sub> начинается с достаточно большой задержкой по времени. Это указывает на то, что в отсутствие кислорода в газовой фазе метан сначала реагирует с адсорбированными и локализованными в поверхностном слое подвижными формами кислорода с образованием продуктов полного окисления, а после их удаления начинает селективно взаимодействовать уже с менее реакционно-способным кислородом решетки. При этом скорость реакции парциального окисления определяется скоростью диффузии кислорода из объёма к поверхности катализатора. Задержка по времени выхода продуктов парциального окисления указывает на то, что скорость диффузии объёмного кислорода в образце La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> более медленная по сравнению с образцом La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub>, что заранее было нами показано [3]. Из сравнения релаксационных кривых для трех образцов можно сделать вывод, что незамещенный LaMnO<sub>3</sub> неактивен в реакции парциального окисления, и как следствие, характеризуется низкой подвижностью кислорода. Это хорошо согласуется с результатами каталитических испытаний в стационарных условиях, где для этого образца также наблюдалась низкая конверсия метана. Внедрение Sr в решетку перовскита приводит к появлению подвижного

объёмного кислорода, способного селективно окислять метан. Исходя из релаксационных кривых, максимальную активность в реакции парциального окисления метана должен проявлять многофазный образец  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , поэтому этот образец был выбран для испытаний в последовательных каталитических окислительно-восстановительных циклах окисления метана в отсутствие кислорода в газовой фазе.

### Испытание образца $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ в последовательных окислительно-восстановительных циклах с переменной подачей кислорода и метана

При анализе взаимодействия метана с предварительно окисленным образцом  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  было найдено, что на поверхности в зависимости от состояния катализатора могут находиться два типа кислорода: высоко реакционно-способный кислород, ответственный за полное окисление метана, и менее активный кислород, который диффундирует к поверхности из объема, давая продукты парциального окисления. Таким образом, варьируя степень окисленности катализатора в последовательности окислительно-восстановительных циклов при переменной подаче метана и кислорода, можно попытаться добиться более высокой селективности парциального окисления метана.

Окислительно-восстановительные циклы проводили в проточном реакторе при температуре 900 °С при переменной подаче 2%  $\text{O}_2$  в He и 4%  $\text{CH}_4$  + 1% Ar в He со скоростью 3 л/ч на катализатор  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $m = 0.025$  г), варьируя времена выдерживания в каждой смеси. Результаты этих испытаний представлены на рис. 5.

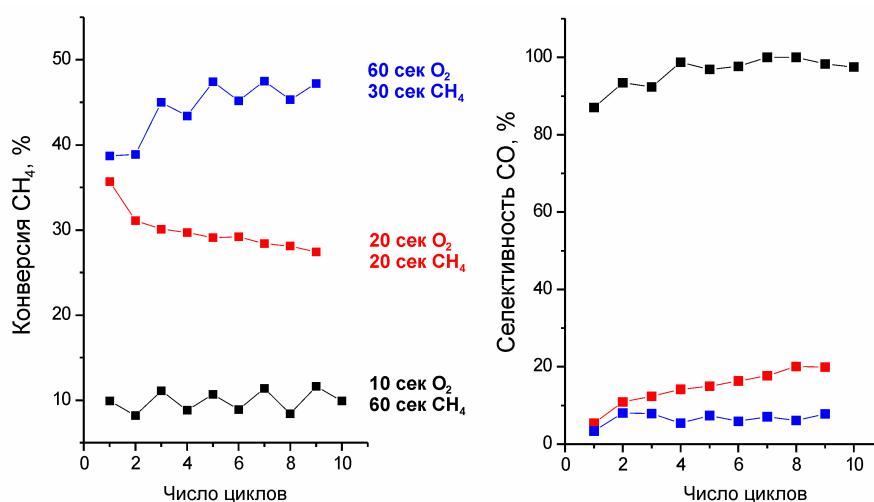


Рис. 5. Зависимость конверсии метана и селективности по  $\text{CO}$  от количества циклов и времени окислительной и восстановительной обработки.

Из представленных результатов видно, что если продолжительность окислительной обработки в цикле составляет 60 секунд, то достигается максимальная конверсия метана (

~ 50 %), но селективность продуктов парциального окисления мала. Уменьшая время окислительной обработки и увеличивая продолжительность восстановительного периода, можно достичь практически 100 % селективности по продуктам парциального окисления, но конверсия метана в этом случае не будет превышать 15 %. Это свидетельствует о том, что после продолжительного восстановительного периода (60 сек), выдержки в 10 секунд в смеси с кислородом не достаточно для того, чтобы полностью реокислить катализатор. Однако за этот промежуток времени в объёме катализатора накапливается только активный кислород, который взаимодействует с метаном с образованием продуктов парциального окисления.

Таким образом, в зависимости от периода окислительно-восстановительных обработок в последовательности циклов можно добиться высокой селективности парциального окисления метана объёмным кислородом решетки перовскита.

## Выводы

1. Методом рентгенофазового анализа охарактеризованы ряды твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ , где  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ . Установлено, что в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  твердые растворы формируются во всем интервале  $x$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ), в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  – только до  $x \leq 0,8$ , а в системе  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  – до  $x \leq 0,7$ . В серии La-Sr-Mn-O при низком содержании стронция ( $x \leq 0,3$ ) формируется фаза перовскита –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . При  $x \geq 0,4 \geq 0,8$  система становится многофазной, и в дополнение к фазе перовскита формируются фаза слоистого перовскита  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y)_2\text{MnO}_4$ , а также оксиды  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$ .
2. Для серий La-Ca-Fe-O, La-Sr-Fe-O и La-Ba-Fe-O детально исследованы образцы из областей морфотропных фазовых переходов из ромбической модификации в кубическую. Для  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  переход происходит при  $x \sim 0,3$ , для  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  – при  $x \sim 0,4$ , в случае  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  в области морфотропного перехода ( $0,3 \leq x \leq 0,4$ ) одновременно присутствуют обе фазы перовскита. Показано, что для образцов из областей морфотропных фазовых переходов изученных серий  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) характерна микроблочная структура.
3. Методом прецизионной высокотемпературной рентгенографии показано, что в интервале температур до 1200 °C твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  являются стабильными и сохраняют структуру перовскита на воздухе при составах  $0 \leq x < 1,0$  и в вакууме – при  $x < 0,75$ . Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  составов  $0 \leq x < 0,8$  стабильны как на воздухе, так и в вакууме до 1200°C, но с увеличением температуры возрастают микродеформации в их структуре. Фазовый состав серии

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) не изменяется в интервале температур до 800 °С на воздухе и в вакууме. Для серии La-Sr-Mn-O многофазная система является стабильной при нагревании до 900 °С как на воздухе, так и в вакууме. Выявлено, что коэффициенты термического расширения твердых растворов серий  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) возрастают с увеличением содержания щелочноземельного элемента.

4. Комплексом методов рентгеноструктурного анализа поликристаллов, термического анализа показано, что для всех изученных твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$ ) характерно наличие слабосвязанной формы кислорода, локализованной в регулярной структуре перовскита. Для ферритов фазы с содержанием стронция  $0 \leq x \leq 0,75$ , бария и кальция –  $0 \leq x \leq 0,4$  в исходном состоянии являются полностью окисленными ( $\delta \sim 0$ ), а при большем содержании щелочноземельных металлов наблюдается появление кислородных вакансий в структуре перовскита.
5. Изучено влияние структуры образцов La-Sr-Mn-O на каталитическую активность в высокотемпературной реакции разложения закиси азота. Показано, что образование многофазных систем приводит к значительному увеличению каталитической активности и отсутствию ингибирующего эффекта кислорода на скорость реакции, что объясняется высокой подвижностью поверхностного и объёмного кислорода. Такие же корреляции были найдены в реакции полного окисления метана. Для La-Sr-Fe-O серии наблюдается увеличение каталитической активности в реакции разложения закиси азота при переходе от ромбических к кубическим перовскитам, что может быть обусловлено увеличением концентрации кислородных вакансий, и, как следствие, формированием дополнительных координационно-ненасыщенных активных центров на поверхности и увеличением подвижности кислорода решетки.
6. Исследована динамика взаимодействия метана с предварительно окисленными образцами  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  показало, что  $\text{LaMnO}_3$  неактивен в реакции парциального окисления, и как следствие, характеризуется низкой подвижностью кислорода. Внедрение Sr в решетку перовскита приводит к появлению подвижного объёмного кислорода, способного селективно окислять метан. Максимальную активность в реакции парциального окисления метана проявляет многофазный образец  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ .
7. С помощью последовательных окислительно-восстановительных циклов было показано, что, варьируя времена окислительно-восстановительной обработки,

можно добиться высокой селективности парциального окисления метана объёмным кислородом решетки перовскита.

#### **Список цитированной литературы**

1. V.A. Cherepanov, L. Yu. Barkhatova, V.I. Voronin Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system // J. Solid State Chem. – 1997.- V.-134.-P. 38-44.
2. Taskin A.A., Lavrov A.N., Y. Ando Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering // Appl. Phys. Lett. – 2005. – N 86. – P. 091910.
3. Ivanov D.V., E.M. Sadovskaya, L.G. Pinaeva, L. A. Isupova Influence of oxygen mobility on catalytic activity of La-Sr-Mn-O composites containing  $K_2NiF_4$ -type structure in the reaction of high-temperature nitrous oxide decomposition: Part II Oxygen mobility – catalytic activity correlation // Submitted to the Journal of Catalysis. – 2009.

#### *Направления дальнейших фундаментальных и прикладных исследований*

В качестве дальнейших фундаментальных исследований необходимо синтезировать и изучить подвижность кислорода в образцах со структурой слоистого перовскита –  $(La_{1-y}My)_2VO_4$  (где  $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ), поскольку, как показали эти исследования, они могут представлять большой интерес благодаря высокой подвижности кислорода. Для парциального окисления метана необходимо искать подходы к синтезу таких твердых растворов перовскитов, которые бы обладали высокой активностью к окислению метана с сохранением высокой селективности.

#### *Список публикаций в открытой печати*

1. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Беляев В.Д., Яковлева И.С., Исупова Л.А. Подвижная форма кислорода и ее роль в стабильности твердых растворов  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  // ЖСХ. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 1115-1122.