

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Структурные особенности гетеровалентных твердых растворов и их влияние на каталитическую активность в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота»

Надеев Александр Николаевич, Иванов Дмитрий Валерьевич

Введение

В последнее время все большее значение приобретают высокотемпературные каталитические технологии, обеспечивающие экологическую безопасность процессов сжигания топлив, уничтожения токсичных отходов, восстановления двуокиси серы, окисления аммиака. Для протекания высокотемпературных процессов требуются специальные катализаторы, способные сохранять свои каталитические и механические свойства в реакционной среде при высоких температурах. Традиционные катализаторы газоочистки на основе нанесенных оксидов переходных металлов быстро теряют свою активность вследствие спекания активного компонента и его взаимодействия с носителем. Катализаторы, содержащие благородные металлы, дороги и весьма недолговечны. Возможным решением является использование термостабильных катализаторов на основе смешанных оксидов переходных и редкоземельных элементов со структурой перовскита ABO_3 .

Исследование твердых растворов общего состава $La^{3+}_{1-x}Me^{2+}_xFeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+} = Sr, Ba, Ca$) показало, что для этих систем характерно наличие в решетке перовскита подвижной формы кислорода (рис. 1) [1], количество которой возрастает с увеличением степени замещения лантана ионом другой валентности (рис. 2).

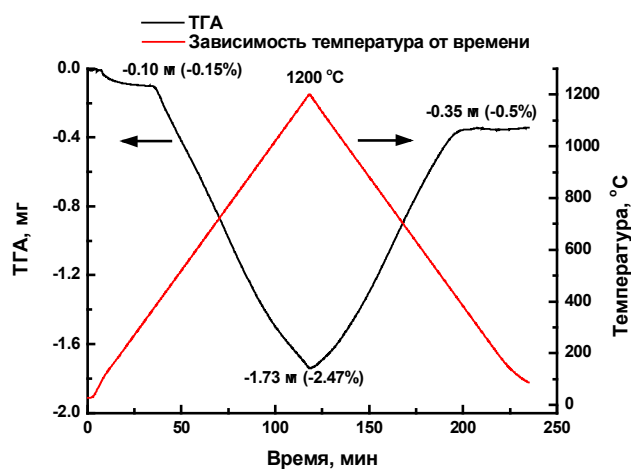


Рис 1. Термический анализ образца $La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{3-\delta}$ при нагревании в токе воздуха (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

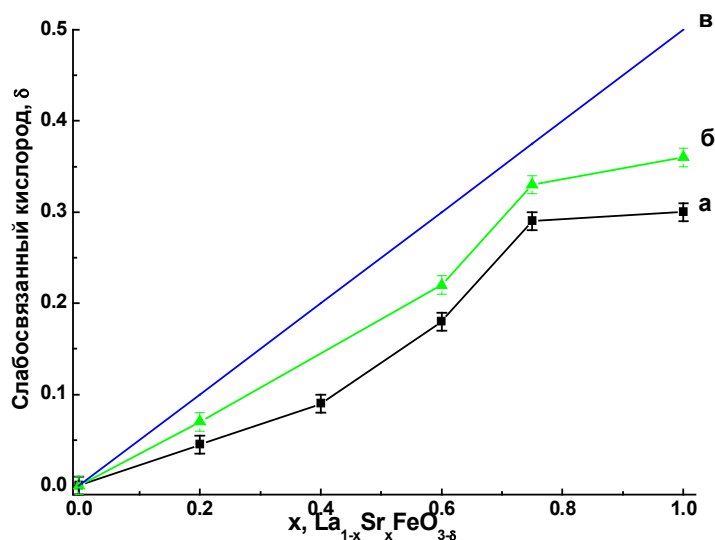


Рис 2. Зависимость количества подвижного кислорода для образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: количество выделившегося кислорода при нагревании на воздухе (а), при нагревании в токе гелия до 1000°C (б), предельное содержание слабосвязанного кислорода с учетом компенсации заряда (в).

Наиболее важным является то, что потеря этого кислорода и максимум его присоединения происходит в области невысоких температур по отношению к исследуемым процессам - $\sim 400^\circ\text{C}$ (рис. 3).

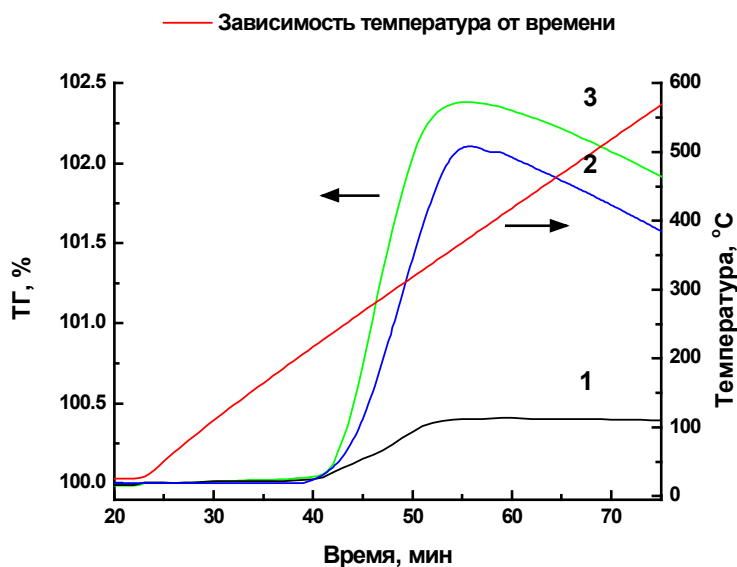


Рис. 3. Термический анализ в токе воздуха образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (1), $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (2), $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (3), предварительно прокаленных в гелии при 1000°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Из проведенных исследований (рис. 3) следует, что присоединение кислорода не лимитируется диффузией вглубь частиц. Следовательно, изменяя в реакционной среде парциальное давление кислорода, мы можем влиять на количество подвижной формы

кислорода в твердых растворах (рис. 2). Мы предполагаем, что каталитическая активность перовскитных систем в реакциях с участием кислорода может зависеть от наличия данного состояния кислорода. Поэтому на первом этапе необходимо установить взаимосвязь между количеством подвижной формы кислорода и каталитической активностью в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота. Для наиболее активных систем, используя зависимость содержания слабосвязанного кислорода от парциального давления O_2 , можно попытаться подобрать условия, в которых будут образовываться преимущественно продукты парциального окисления метана, путем поочередной подачи на катализатор метана и кислорода.

Цель работы

Изучение закономерностей формирования фазового состава и структуры твердых растворов $La^{3+}_{1-x}Me^{2+}_xFeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+} = Sr, Ba, Ca$), 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

Широкое применение катализаторов на основе структуры перовскита в высокотемпературных процессах требует определения условий стабильности в зависимости от газовой среды, температуры и т.д. Использование методов прецизионной температурной рентгенографии позволяет выявлять не только качественные изменения структуры, но также определять параметры структуры в широком диапазоне температур. Это обусловлено тем, что в процессе нагревания, в связи с потерей слабосвязанного кислорода, могут происходить существенные структурные изменения образцов [1, 2], которые, в свою очередь, влияют на функциональные свойства материала. Актуальность исследования определяется как научным, так и практическим интересом к перовскитным системам.

1. С использованием методов прецизионной температурной рентгенографии, выяснить для твердых растворов серий $La^{3+}_{1-x}Me^{2+}_xFeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+} = Sr, Ba, Ca$) не только качественные изменения структуры, но также определить её параметры (коэффициент термического расширения, увеличение объема элементарной ячейки, без изменения симметрии и т.д.) в широком диапазоне температур и в различных средах (на воздухе, в вакууме).

2. Провести каталитические испытания в модельных реакциях окисления CH_4 и разложения N_2O . Определить наиболее активные твердые растворы. Выяснить влияние подвижной формы кислорода на активность в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота.
3. С использованием поочередной подачи CH_4 и O_2 на катализатор попытаться подобрать условия, в которых будут преимущественно образовываться продукты парциального окисления метана.

Систематические исследования перовскитов в области высоких температур в реакции окисления метана и разложения закиси азота позволят оценить влияние формирования подвижного кислорода на активность катализаторов. При этом будет решен ряд важных вопросов, касающихся влияния степени замещения на особенности структуры и микроструктуры катализатора, содержания кислорода в области высоких температур, и условий стабильной работы катализаторов.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Авторы предлагаемого проекта имеют опыт 1) исследования структуры по порошковым данным, 2) изучения окислительных превращениях органических соединений различных классов, 3) проведения релаксационных кинетических и изотопно-динамических экспериментов. На данный момент определены оптимальные условия синтеза сложных оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (где $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$), при которых удастся получить образцы с высокой степенью фазовой однородности в широком диапазоне составов. Так, например, для системы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, используя механохимическую активацию исходных реагентов, удастся синтезировать широкий ряд твердых растворов для составов $0 \leq x \leq 0.8$ [3]. В работе [4] показано, что для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, применяя тот же подход, что и для серии $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, можно получить однофазные твердые растворы во всем ряду составов до $x = 1.0$ включительно. Впервые удалось добиться образования широкого ряда растворов составов $0 \leq x \leq 0.7$ для серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, при использовании метода Пекини. При изучении каталитических реакций окисления CO и CH_4 в температурном диапазоне до 550°C показано, что высокая активность $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (где $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}$) наблюдается для составов из областей морфотропных фазовых переходов, что, вероятно, связано с особенностями микроструктуры твердых растворов.

Для проведения заявляемых в работе исследований имеется все необходимое оборудование.

Использованная литература

1. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Беляев В.Д., Яковлева И.С., Исупова Л.А. // Журнал структурная химия.-2008.-Т. 48, №6. (в печати).
2. Nadeev A.N., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Yakovleva I.S., Isupova L.A.. Vacancies ordering in $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Ba}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites // Zeitschrift für cristallographie-2007.-V.26.-P. 381-386.
3. Исупова Л.А., Надеев А.Н., Яковлева И.С., Цыбуля С.В. Механохимический синтез и физикохимические свойства перовскитов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Кинетика и катализ.-2008.-V.49, №.1.-С.142-146.
4. Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Шмаков А.Н., Крюкова Г.Н., Яковлева И.С., Исупова Л.А. Высокотемпературные исследования твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с использованием синхротронного излучения // Журнал структурная химия.-2007.-Т.48,№.6.-С.1170-1174.

**Анкета участника конкурса Молодежных поисковых проектов Института
катализа им. Г. К. Борескова СО РАН**

2008 г

Фамилия, имя, отчество	Надеев Александр Николаевич
Дата рождения	16.02.1983
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	Высшее, НГУ (2006).
Должность	мнс
Звание	-
Лаборатория	структурных методов исследования
Научный руководитель	д.ф.-м.н. Цыбуля С.В. д.х.н. Исупова Л.А.
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	4, 2 в печати, 3 под рецензией
Количество сообщений на международных научных конференциях	3
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	10
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	1 (08-03-00964 РФФИ)
Контактные телефоны	5-97
E-mail	nadeev@catalysis.ru
Подпись соискателя	

Анкета участника конкурса Молодежных поисковых проектов Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

2008 г

Фамилия, имя, отчество	Иванов Дмитрий Валерьевич
Дата рождения	18.04.1986
Образование, какой ВУЗ окончен, в каком году	НГУ (2008)
Должность	лаборант-исследователь
Звание	нет
Лаборатория	Группа катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов
Научный руководитель	к.х.н. Пинаева Л.Г. д.х.н. Исупова Л.А.
Количество публикаций в рецензируемых изданиях	1
Количество сообщений на международных научных конференциях	1
Количество сообщений на Всероссийских научных конференциях	3
Количество и номера грантов различных научных фондов (за последние 3 года)	нет
Контактные телефоны	923-248-1315
E-mail	ivanov@catalysis.ru
Подпись соискателя	