

Батуев Лубсан Чойбалсанович

Сложные высокодисперсные оксиды со структурами перовскита и флюорита:
особенности структуры и активность в реакциях глубокого окисления

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Кузнецова Татьяна Георгиевна

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Курина Лариса Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Савельев Геннадий Гаврилович

кандидат химических наук,
Магаева Анна Алексеевна

Ведущая организация: Химический факультет Московского
государственного университета им. М.
В. Ломоносова (Москва)

Защита диссертации состоится “08” июня 2006 г. в 14.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895, E-mail: lubsanb@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан

“ ___ ” _____ 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

О.В. Водянкина

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

Материалы на основе манганита лантана (перовскита) и твердого раствора Ce-Zr-O (флюорита) представляют особый интерес в качестве перспективных катодов для высокотемпературных топливных элементов и катализаторов окислительно-восстановительных процессов, таких как селективное окисление углеводородов в синтез-газ, глубокое окисление углеводородов, сажи и CO – продуктов, присутствующих в отходящих газах промышленности и автотранспорта. Известно, что активность сложных оксидов со структурами перовскита и флюорита в реакциях глубокого окисления близка к активности металлов платиновой группы и превосходит, особенно по стабильности, активность простых оксидов переходных металлов. Для окислительных процессов, протекающих с участием, как газообразного, так и решеточного кислорода, важное значение приобретают реакционная способность поверхностного, и подвижность объемного кислорода. Оценка эффекта реальной структуры и химического состава сложных оксидов на эти характеристики представляет несомненный интерес.

Одним из способов оптимизации физико-химических характеристик и каталитической активности в реакциях глубокого окисления сложных оксидов на основе структур перовскита и флюорита является модифицирование катионами переходных металлов. Известные литературные данные чаще всего связывают увеличение каталитической активности в реакциях глубокого окисления с увеличением подвижности объемного кислорода при промотировании легко восстанавливающимися катионами. Однако до сих пор не установлены строгие корреляции между увеличением подвижности и активностью катализаторов. Для сложных оксидов, и в частности, для материалов на основе структуры перовскита типа LaMnO_3 , имеющих смешанную координацию катионов (КЧ лантана и марганца в перовските, 12 и 6, соответственно), при промотировании или при вариации способа синтеза возможно изменение структурных характеристик. В последние годы, особенно с развитием новых высокоточных приборов, наметился устойчивый интерес к работам, в которых проводится попытка установления корреляций между каталитической активностью и структурными характеристиками катализаторов. Несмотря на это, количество публикаций, посвященных данному вопросу, мало.

Таким образом, комплексное изучение сложных оксидов на основе манганита лантана и твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, модифицированных катионами переходных металлов, в том числе с небольшими добавками платины, включающее в себя оценку структурных характеристик, подвижности и реакционной способности поверхностного/объемного кислорода и каталитических свойств, представляет несомненный интерес для теории предвидения каталитического действия гетерогенных катализаторов и для целенаправленного синтеза активных катализаторов.

Цель работы заключалась в выявлении факторов, влияющих на активность сложных оксидных систем со структурами перовскита и флюорита в реакциях глубокого окисления.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез гомогенных сложных оксидных систем, изучение их генезиса и структурных особенностей;
- установление взаимосвязи между химическим составом систем, структурными характеристиками и энергетикой кислорода поверхности и объема;
- нахождение корреляций между физико-химическими и каталитическими свойствами полученных систем.

Научная новизна.

Впервые показано, что при синтезе манганита лантана, в т. ч., частично замещенного катионами Ce, Fe, Bi или Sr+Bi, с использованием метода металлоорганических предшественников (МОП), формирование псевдокубического перовскита протекает через стадию образования высокодисперсной фазы со структурой типа пирохлора ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), вследствие высокого содержания катионов Me^{4+} ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ce}$). Устойчивость этой структуры зависит от вида промотирующей добавки. С ростом температуры катионы Me^{4+} частично переходят в более устойчивое состояние Me^{3+} с потерей кислорода катализатора, что приводит к формированию дефектного псевдокубического перовскита, содержащего остаточные элементы структуры типа пирохлора или слоистого перовскита.

Дефектные перовскиты характеризуются большим содержанием слабосвязанного кислорода (до 1 монослойного покрытия с $E_{\text{дес}}=40$ кДж/моль). Обнаружена структурная чувствительность реакции окисления CO на перовскитах, причинами которой являются: состав и стабильность протяженных дефектов, различная реакционная способность кислорода (часть слабосвязанного кислорода не активна в окислении CO), прочность связи продукта реакции CO_2 .

Показано, что основу Ce-Zr-O образцов при широкой вариации вводимых компонентов (до 20-40 мол.% Ca, Mn, Co, Bi, Nb) составляет гомогенный аниондефицитный флюоритоподобный твердый раствор, в котором вводимые катионы присутствуют преимущественно в высших степенях окисления.

Установлено, что в реакции глубокого окисления метана на флюоритах определяющим фактором, наряду с высокой подвижностью кислорода, является активация метана.

Практическая ценность работы. Сформулированные в результате исследований факторы, влияющие на физико-химические свойства систем на основе манганита лантана и твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, позволили предложить подходы к синтезу этих катализаторов. Установленные закономерности формирования реальной структуры могут быть использованы для целенаправленного синтеза новых катализаторов глубокого окисления и других процессов.

Синтезированы активные перовскиты, показывающие высокие конверсии CO при 200-300 °C и нагрузке 10^5 час⁻¹. Максимальную активность в окислении метана показывают Mn и Co - содержащие флюориты, для которых

температура 50 % конверсии метана составляет 520-560 °С при нагрузке 10⁵ час⁻¹. Нанесение небольшого количества платины (0.2 мас.%) позволяет понизить температуру реакции на 20-50 °С.

На защиту выносятся:

- Влияние модифицирования катионами переходных металлов на структурные особенности сложных оксидов на основе манганита лантана и твердого раствора Ce-Zr-O;
- Изменение подвижности и реакционной способности поверхностного/объемного кислорода при промотировании сложных оксидов катионами переходных металлов;
- Взаимосвязь структурных характеристик с энергетикой кислорода и влияние на каталитическую активность в реакциях глубокого окисления СО и метана.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: I Всероссийская конференция “Химия для автомобильного транспорта”, Новосибирск-Бердск, 2004; 2-я международная школа-конференция молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации», Новосибирск-Алтай, 2005; 6th International Workshop on Catalytic Combustion, Ischia, Italy, 2005; международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, 2005.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 4 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 131 странице, содержит 48 рисунков и 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 180 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной тематики, выбор объектов исследования, формулируется цель настоящего исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В главе 1 представлен анализ литературных данных по сложным оксидам со структурами перовскита и флюорита: применение, способы синтеза и каталитические свойства. В этой главе приводятся также основные требования к катализаторам глубокого окисления, особенности низко- и высокотемпературного каталитического сжигания, и принципы подбора активных катализаторов для этих процессов. Описаны общие представления о механизме реакций глубокого окисления.

Глава 2 посвящена экспериментальной части. В первом разделе описана методика синтеза сложных оксидных систем методом МОП (метод Пекини), которая обеспечивает гомогенное пространственное распределение катионов. В основе метода лежит образование хелатных соединений катионов металлов и сложных эфиров лимонной кислоты и этиленгликоля. Перовскиты прокаливали при 500 и 700 °С, флюориты при 700 °С. Состав синтезированных образцов приводится с обозначениями, используемыми далее по тексту. Перовскиты: LaMnO_x (LaMn), La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_x (LaCeMn), LaMn_{0.8}Fe_{0.2}O_x (LaMnFe), La_{0.8}Bi_{0.2}MnO_x (LaBiMn), La_{0.4}Sr_{0.4}Bi_{0.2}MnO_x (LaSrBiMn) и флюориты: Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (CeZr), Ce_{0.3}Zr_{0.3}Mn_{0.4}O_x (CeZrMn), Ce_{0.6}Zr_{0.2}Ca_{0.2}O_x (CeZrCa), Ce_{0.5}Zr_{0.2}Ca_{0.1}Mn_{0.2}O_x (CeZrCaMn), Ce_{0.5}Zr_{0.2}Ca_{0.1}Co_{0.2}O_x (CeZrCaCo), 5%Mn/Ce_{0.6}Zr_{0.2}Ca_{0.2}O_x (Mn/CeZrCa), Ce_{0.5}Zr_{0.2}Ca_{0.1}Bi_{0.2}O_x (CeZrCaBi), Ce_{0.5}Zr_{0.4}Nb_{0.1}O_x (CeZrNb). На системы наносилась платина в количестве 0.2 мас.% пропиткой по влагеомкости из раствора H₂PtCl₆.

Во втором разделе описаны используемые физико-химические методы исследования. Съемка рентгенограмм образцов проведена на дифрактометре HZG-4S с использованием Cu-K_α-излучения. Инфракрасные спектры (ИК) колебаний решетки были получены на спектрометре BONEM M102 в диапазоне 220-4000 см⁻¹. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировались на спектрометре Shimadzu 8300 в диапазоне частот 10000-60000 см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на КР-Фурье спектрометре 100/S Bruker. Для возбуждения использовалась линия 1.06 мкм Nd-YAG лазера. Удельная поверхность измерялась по низкотемпературной десорбции аргона по методу БЭТ.

Третий и четвертый разделы содержат описания методик по изучению состояния поверхностного и объемного кислорода на оксидных системах и условий проведения каталитических испытаний. ТПВ H₂ проведено в интервале 40-900 °С в потоке смеси 10% H₂/Ar. Поглощение водорода непрерывно регистрировалось детектором по теплопроводности. Спектры ТПД O₂ регистрировались в интервале 30-900 °С (изотерма 1 час при 900 °С) в потоке He = 2.4 л/час. ТПВ СО, СН₄ проведено в интервале 30-900 °С в потоке смеси 1% СО или СН₄ в He. Каталитические испытания проведены в термопрограммированном режиме (скорость нагрева 10 °С/мин) в реакциях 1% СО+1% O₂ в интервале 30-500 °С - для перовскитов, и 1% СН₄+3% O₂ в интервале 30-900 °С - для флюоритов. Концентрации O₂, СО, СО₂, H₂O и СН₄ непрерывно регистрировались газоанализатором ПЭМ-2М.

В главе 3 представлены основные результаты, полученные для сложных высокодисперсных оксидов со структурой перовскита (табл. 1).

Таблица 1

Удельная поверхность, параметр решетки (а), размер ОКР, количество удаляемого кислорода для замещенных перовскитов, в том числе (*) - модифицированных 0.2 мас.% Pt и прокаленных при 500-700 °С.

Образец ($S_{уд}$, m^2/g)	а / размер ОКР, Å	ТПВ H_2 , 10^4 моль O_2/g	ТПД O_2 , 10^{19} атомов O/m^2
LaMn500 (53/28*)	3.882/100	18.5	2.0/2.4*
LaCeMn500 (100/50)	3.881/ 65	18.8	0.9/2.2
LaMnFe500 (48/28)	3.895/ 75	18.2	2.9/3.5
LaBiMn500 (49/34)	3.886/170	23.6	1.4/1.6
LaSrBiMn500 (26/25)	3.869/165	18.6	1.9/2.3
LaMn700 (16)	3.882/180	16.1	3.5
LaCeMn700 (20)	3.881/130	18.4	2.2
LaMnFe700 (23)	3.895/150	16.0	2.0
LaBiMn700 (14)	3.886/220	19.6	2.7
LaSrBiMn700 (12)	3.869/300	21.2	0.9

Фазовый состав. Рентгенограммы образцов, прокаленных при 500-700 °С (рис. 1а), соответствуют структуре псевдокубического перовскита с характерным набором полос $d/n = 3.88, 2.747, 2.241, 1.941, 1.587$ Å (JCPDS 35-153). Интенсивность дифракционных максимумов зависит от вводимого катиона (Ce, Fe, Bi, Sr+Bi) и увеличивается с ростом температуры прокаливания.

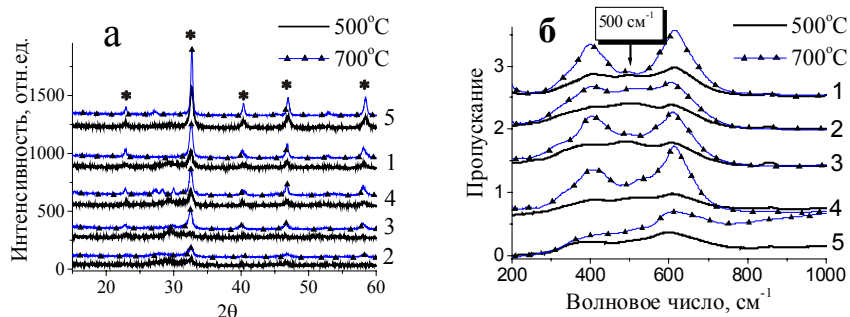


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК - спектры (б) перовскитов, прокаленных при 500 и 700 °С: 1-LaMn, 2-LaCeMn, 3-LaMnFe, 4-LaBiMn и 5-LaSrBiMn. * - пики, характерные для псевдокубической структуры.

лантана, синтезированные методом МОП, также характеризуются высоким содержанием катионов $Me^{4+} = Mn, Fe, Ce$ (см. данные ТПВ H_2).

В ИК-спектрах колебания октаэдров MnO_6 проявляются в виде 2-х характеристических полос 400 и 600 cm^{-1} . Однако, наряду с этими полосами, присутствует новая полоса 500 cm^{-1} (рис. 1б). Поведение этой полосы в зависимости от температуры прокаливания и состава позволяет отнести ее к структуре или дефектам типа пирохлора.

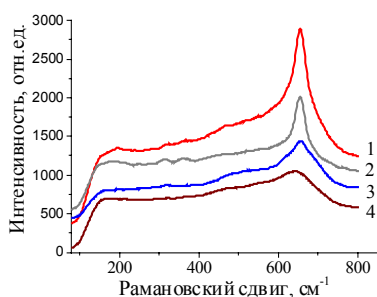


Рис. 2. Спектры КР для замещенных перовскитов, прокаленных при 500 °С: 1-LaCeMn, 2-LaMnFe, 3-LaBiMn, 4-LaSrBiMn

Эта полоса остается заметной даже тогда, когда по данным РФА фиксируется только фаза перовскита. Это может означать, что дефекты в виде остатков структуры типа пирохлора остаются в структуре псевдокубического перовскита. В КР спектрах эти дефекты (для кубического перовскита из-за запрета по симметрии КР спектр должен отсутствовать) проявляются в виде полосы в районе 660 cm^{-1} (рис. 2), интенсивность которой коррелирует с концентрацией протяженных дефектов.

Таким образом, при использовании метода МОП формирование структуры псевдокубического перовскита протекает через стадию формирования высокодисперсной фазы типа пирохлора, вследствие высокого содержания катионов Me^{4+} ($Mn^{4+}, Ce^{4+}, Fe^{4+}$). Устойчивость этой структуры зависит от промотирующей добавки и возрастает в следующей последовательности: $LaSrBiMn < LaMn < LaBiMn < LaFeMn < LaCeMn$. В результате разложения остаточные элементы пирохлора остаются в структуре перовскита в качестве протяженных дефектов.

Подвижность объемного и поверхностного кислорода. Дефектные перовскиты характеризуется интенсивным поглощением H_2 в интервале 200-500 °С (Рис. 3), обусловленным восстановлением катионов Mn^{4+} и частично Mn^{3+} в решетке, которое не характерно для перовскитов, синтезированных традиционными способами. Известно, что восстановление манганита лантана H_2 (до $T = 900$ °С) протекает до смеси фаз $MnO + La_2O_3$, на основании чего, возможна оценка степени окисления катионов марганца, по крайней мере, для бинарной системы. Исходя из количества поглощенного H_2 , формула перовскитов LaMn500 и LaMn700 может быть записана как $LaMnO_{3.4}$ и $LaMnO_{3.24}$, что соответствует содержанию в них Mn^{4+} - 85 и 50 %, соответственно. Для LaMn500 такой избыток кислорода невозможен и должен вызывать изменения в структуре, что

Для образцов с низкой интенсивностью линий псевдокубического перовскита (LaCeMn и LaMnFe) также наблюдаются пики с $d/n = 3.01, 2.76$ и 2.20 Å, которые можно отнести к структуре типа пирохлора $La_2Ti_2O_7$ (JCPDS 28-0517). Подобная рентгенограмма регистрировалась для данного соединения, приготовленного аналогичным способом, а также для манганита и феррита лантана, синтезированных микроэмульсионным способом.

Образцы на основе манганита

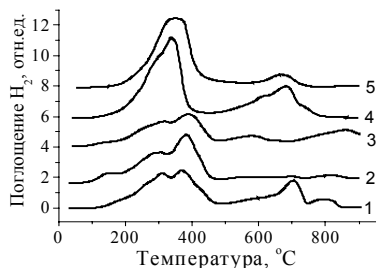


Рис. 3. Спектры ТПВ H_2 перовскитов, прокаленных при 500 °C (1-5 см. рис. 1).

Me^{4+} .

Дефектные перовскиты характеризуются высоким содержанием высокочarged катионов Me^{4+} , которые при увеличении температуры прокаливания, частично переходят в более устойчивое состояние $3+$ с потерей кислорода катализатора.

На рис. 4 представлен общий вид ТПД O_2 спектров для перовскитов. Общее количество удаляемого кислорода для перовскитов составляет 1-3 монослоя (табл. 1). При разложении спектров выделяются пики с характерными максимумами 300-500, 500-600, 600-700 и около 800 °C, восходящая часть которых была использована для грубой оценки энергии активации десорбции кислорода и/или диффузии (E_d). Выделено несколько форм кислорода с $E_d = 40$ кДж/моль (α), 80-120 кДж/моль (β), 160-250 кДж/моль (γ_1), 400 кДж/моль (γ_2). Вклад α формы кислорода с $E_{акт} = 40$ кДж/моль, к которой можно отнести десорбцию с дефектов со структурой типа пирохлора, зависит от состава перовскита и температуры прокаливания и изменяется от 0.01 до 1.0 монослоя. Увеличение количества как слабосвязанного, так и общего количества удаляемого кислорода (рис. 4, табл. 1) при введении Sr^{2+} в $LaBiMn500$, указывает на важную роль анионных вакансий, облегчающих диффузию кислорода с приповерхностных слоев.

Нанесение платины на замещенные перовскиты увеличивает интенсивность и сдвигает начало десорбции кислорода в область низких температур. Это эффект предполагает стабилизацию $Pt^{\delta+}$ в приповерхностном слое и/или в протяженных дефектах. Наибольший эффект нанесения Pt наблюдается для $LaCeMn$ и $LaMnFe$, что согласуется с более высокой концентрацией дефектов. Значительное изменение удельной поверхности (табл. 1), указывает на интенсивное химическое взаимодействие между платиной и перовскитом.

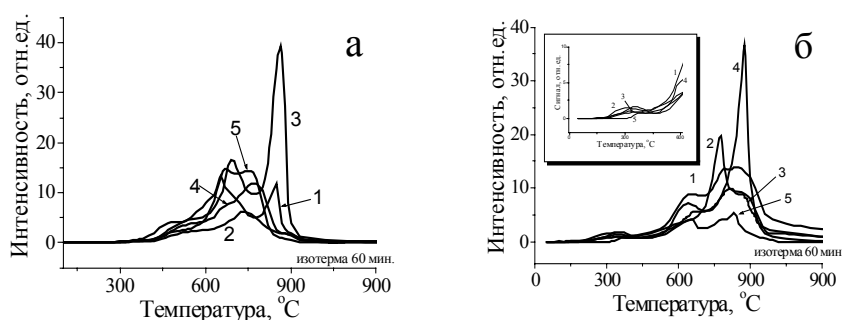


Рис. 4. Спектры ТПД O_2 замещенных перовскитов, прокаленных при 500 (а) и 700 °C (б) (1-5 см. рис.1).

Для образцов перовскитов, прокаленных при 700 °C, кроме того, формируется новый тип дефектов, обусловленных спеканием (табл. 1), что приводит к появлению низкотемпературного максимума при 200-400 °C (рис. 4б).

Таким образом, данные ТПД O_2 показывают, что дефектные перовскиты характеризуются наличием большого количества слабосвязанного кислорода (до 1 монослоя) с $E_{акт}$ около 40 кДж/моль.

Низкотемпературное окисление CO. Исследованные перовскиты показывают высокие конверсии CO в интервале температур 200-300 °C при нагрузке 10^5 час^{-1} (рис. 5). При этом скорость окисления CO зависит от температуры прокаливания, нанесения платины и от состава катализатора (рис. 6). Максимальная скорость окисления CO для образцов, прокаленных при 500 °C, наблюдается для $LaSrBiMn500$, для Pt-содержащих образцов – для $LaMnFe$, а для образцов, прокаленных при 700 °C – для $LaCeMn$ (рис. 6). Подобные зависимости позволяют говорить о наличии структурной чувствительности реакции окисления CO на данных перовскитах, которая может быть обусловлена многими факторами:

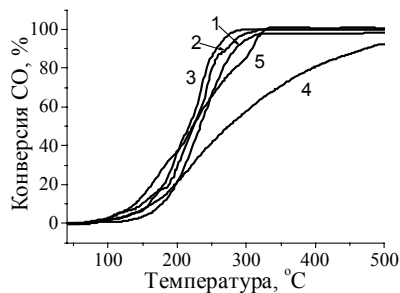


Рис. 5. Зависимость конверсии CO от температуры для замещенных перовскитов, прокаленных при 500 °С (1-5 см. рис.1). Реакция 1% CO+1% O₂. Нагрузка 10⁵ час⁻¹.

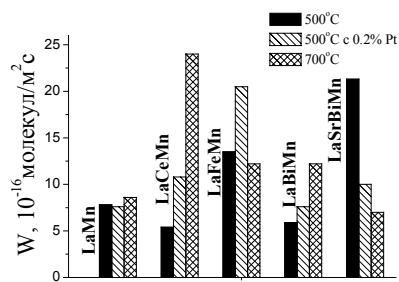


Рис. 6. Зависимость скорости реакции окисления CO при 225 °С от состава замещенных перовскитов. Реакция 1% CO+1% O₂.

- *составом и стабильностью протяженных дефектов*: несмотря на то, что для всех дефектных перовскитов наблюдается интенсивный пик поглощения CO (ТПВ CO) в области низких температур, заметны существенные различия в скоростях окисления CO, что связано с составом и стабильностью протяженных дефектов;
- *реакционной способностью кислорода*: в ходе ТПВ CO наблюдается выделение кислорода, который не активен в окислении CO;
- *прочностью связи продукта реакции CO₂*: температура прокаливания или нанесение платины значительно изменяет количество прочносвязанных форм CO₂ (ТПД CO₂), блокирующих активные центры катализатора.

Таким образом, дефектные перовскиты показывают высокую активность в реакции окисления CO, сопоставимую с активностью оксидов марганца (~10-20*10¹⁶ молекул CO/м²с). Наличие слабосвязанного кислорода для сложных оксидных систем со структурой перовскита не является определяющим фактором в реакции окисления CO. Показана «структурная чувствительность» реакции окисления CO на перовскитах.

Глава 4 посвящена обсуждению результатов для сложных оксидов со структурой флюорита.

Фазовый состав. Синтезированные образцы характеризуются высокой дисперсностью и образуют преимущественно гомогенный флюоритоподобный твердый раствор (табл. 2) со следовыми количествами несвязанных оксидов промоторов Mn, Co, Bi или Nb. Известно, что оксид церия CeO₂ (ионный радиус Ce⁴⁺ = 0.97 Å) имеет структуру флюорита с параметром решетки a=5.411 Å. Введение Zr (до 50 мол.%) приводит к образованию гомогенного твердого раствора с меньшим параметром решетки (табл. 2) из-за меньшего ионного радиуса Zr⁴⁺ (0.88 Å). Введение большого катиона Ca в CeZr должно приводить к увеличению параметра решетки, однако, это увеличение несколько меньше, чем этого следовало ожидать по аналогии с бинарным Ce-Ca-O образцом, что обусловлено появлением, наряду с анионными вакансиями, части катионов Ce³⁺ с большим ионным радиусом 1.03 Å (ЭСДО – 14000 см⁻¹).

Для серии CeZrCaMe (Me=Mn, Co, Bi) параметр решетки мало зависит от радиуса модифицирующей добавки и лишь немного уменьшается по сравнению с CeZrCa (табл. 2).

Таблица 2
Удельная поверхность, параметр решетки (a), размер ОКР и количество удаляемого кислорода для замещенных флюоритов, в том числе (*) - модифицированных 0.2 мас.% Pt.

Образец (S _{уд} , м ² /г)	a /размер ОКР, Å	ТПВ H ₂ , 10 ⁴ моль O ₂ /г	ТПД O ₂ , 10 ¹⁹ атомов O/м ²
CeZr (65/54*)	5.280/45	7.9	1.2/1.1*
CeZrCa (44/35)	5.358/85	8.7	1.3/1.2
CeZrCaMn (124/74)	5.350/95	12.3	1.7/1.6
CeZrCaCo (62/62)	5.346/85	17.6	1.4/1.2
CeZrCaBi (29/21)	5.351/95	15.3	1.2/1.7
Mn/CeZrCa (51/39)	5.358/95	11.5	2.0/2.8
CeZrMn (35/31)	5.259/80	14.5	1.8/3.2
CeZrNb (75/42)	5.309/60	11.7	2.0/2.3

Для образца Mn/CeZrCa с нанесенным марганцем (5 мас. %) не наблюдается изменения параметра решетки твердого раствора и не фиксируются фазы оксидов марганца, что обусловлено их высокой дисперсностью на поверхности носителя.

Существенное влияние допирующей добавки на параметр решетки показано для серии CeZrMe (Me=Mn, Nb) образцов. Для CeZrMn образцов параметр решетки уменьшается при введении катиона с меньшим ионным радиусом. Модифицирование ниобием приводит к неожиданному увеличению параметра решетки по сравнению с CeZr

образом. Введение катиона Nb^{5+} , благодаря его меньшему ионному радиусу (0.69 Å), должно уменьшать параметр решетки по аналогии с добавлением марганца, но избыток заряда Nb^{5+} компенсируется появлением катионов Ce^{3+} с большим ионным радиусом по сравнению с Ce^{4+} , которые тестируются в ЭСДО.

В ЭСДО Co и Mn – содержащих образцов наблюдается существенное увеличение поглощения в видимой области спектра 11000 - 25000 cm^{-1} , характерное для изолированных катионов и высокодисперсных оксидных кластеров этих промоторов, преимущественно находящихся в максимальных степенях окисления Co^{3+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Для Co - содержащего флюорита интенсивность поглощения в этой области выше и проявляется в виде двух отдельных полос, что свидетельствует о более высокой степени кластерирования этого промотора по сравнению с Mn.

Таким образом, основу структуры Ce-Zr-O содержащих образцов, при широкой вариации концентрации вводимых добавок, составляет преимущественно гомогенный флюоритоподобный аниондефицитный твердый раствор. Вводимые катионы находятся в структуре флюорита преимущественно в максимальных степенях окисления.

Подвижность объемного и поверхностного кислорода. Количество удаляемого кислорода при ТПВ H_2 показано в табл. 2. Введение кальция незначительно увеличивает количество удаляемого кислорода, благодаря образованию анионных вакансий, но слегка сдвигает температуру начала восстановления в высокотемпературную область. Серия флюоритов CeZrCaMe (Me=Mn, Co, Bi) характеризуется появлением низкотемпературного (200-400 °C) пика (рис. 7а) и увеличением количества удаляемого кислорода по сравнению с CeZrCa.

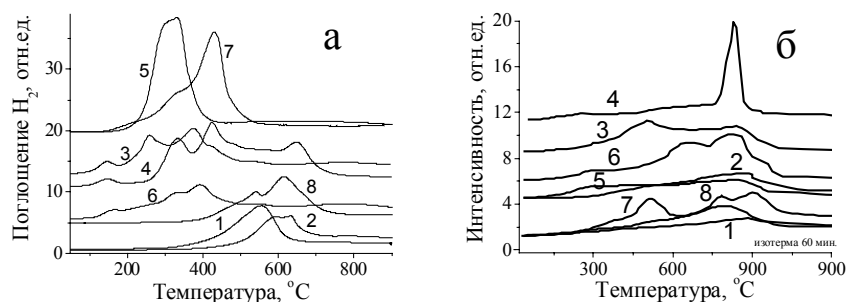


Рис. 7. ТПВ H_2 (а) и ТПД O_2 (б) замещенных флюоритов. CeZr (1), CeZrCa (2), CeZrCaMn (3), CeZrCaCo (4), CeZrCaBi (5), Mn/CeZrCa (6) CeZrMn (7) и CeZrNb (8).

Сопоставление кривых ТПВ H_2 для марганецсодержащих флюоритов с кривыми восстановления простых оксидов марганца указывают на то, что катионы марганца присутствуют в структуре флюорита в виде Mn^{3+} - Mn^{4+} . В пределах точности анализа, оценка степени окисления катионов по количеству поглощенного водорода показывает, что Mn-содержащие образцы содержат 30-60 % Mn^{4+} в зависимости от химического состава флюорита. Для Co-содержащего флюорита большая часть кобальта находится в виде Co^{3+} . На кривой Bi-содержащего образца ярко выражен пик, соответствующий восстановлению Bi^{3+} до Bi^0 . Для Nb-содержащего образца поглощение водорода соответствует примерно 100 % содержанию ниобия (5+), восстановление которого происходит по реакции Nb^{5+} в Nb^{3+} .

Таким образом, модифицирование Ce-Zr флюоритов катионами переходных металлов приводит к увеличению реакционной способности поверхностного и объемного кислорода по отношению к водороду. Выраженная стабилизация катионов Mn и Co в максимальных степенях окисления на флюоритах обусловлена высоким окислительно-восстановительным потенциалом (1.61 эВ) пары Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Спектры ТПД O_2 флюоритов представлены на рис. 7б, количество удаляемого кислорода до 900 °C в табл. 2. Видно, что количество десорбирующегося кислорода превышает монослойное покрытие и соответствует его десорбции не только с поверхности, но и из объема частиц. По аналогии с перовскитами, проведена оценка энергии активации десорбции/диффузии кислорода (E_d) при разложении спектра на составляющие компоненты. Для флюоритов различного состава были выделены следующие формы кислорода: α (~ 40 кДж/моль), β_1 (60-80 кДж/моль), β_2 (100-130 кДж/моль), γ_1 (230-290 кДж/моль) и γ_2 (около 400 кДж/моль). Введение кальция в Ce-Zr-O систему уменьшает количество низкотемпературной формы α кислорода за счет частичной сегрегации Ca, однако, увеличивает количество удаляемого кислорода при высокой температуре, благодаря образованию анионных вакансий. Для этих образцов к α форме кислорода может быть приписано около 0.5 монослойного покрытия, что является следствием десорбции кислорода не только с поверхностных дефектов, но и с междоменных границ. Общее количество десорбирующегося кислорода для марганецсодержащих флюоритов составляет 1.7-2.0 монослоя и превышает значение, полученное для CeZr и CeZrCa образцов. Введение марганца облегчает диффузию кислорода из объема, это отражается появлением нового типа прочносвязанного кислорода с энергией активации $E_d=100-130$ кДж/моль. Метод приготовления влияет на спектр ТПД O_2 . Если для всех марганец - содержащих образцов в низкотемпературной области (200-300 °C) спектры ТПД O_2 подобны, то в высокотемпературной области заметны различия. Если для образцов с введением марганца в начальной стадии (CeZrMn и CeZrCaMn) термодесорбция кислорода заметна при 500 °C, то для Mn-содержащего образца, полученного методом пропитки - при 600-900 °C.

Количество десорбируемого кислорода для CeZrCaBi образца сравнимо с таковым для образца CeZrCa, но с большей долей слабосвязанного кислорода по сравнению с прочносвязанной формой. Для CeZrNb образца десорбция

кислорода начинается в том же температурном интервале ($T \geq 500$ °C), что и для чистого CeZr образца и составляет 2 монослоя в этом температурном интервале. Вместе с легко десорбирующимся кислородом с $E_d = 40$ кДж/моль (1.3 монослоя), наблюдается десорбция прочносвязанного кислорода с $E_d \geq 230$ кДж/моль.

Форма ТПД O_2 спектра для образца, модифицированного кобальтом, сильно отличается от других флюоритов. Появляется ярко выраженный пик при 800 °C, наряду с низкотемпературным пиком. E_d высокотемпературного (γ_2) пика составляет около 400 кДж/моль и соответствует разложению небольших кластеров Co_xO_y в CoO. Высокие значения E_d для ниобий - модифицированного образца могут быть также приписаны разложению оксидных кластеров этого металла. Эффект введения Pt на спектры ТПД O_2 зависит от вида промотора (табл. 2). Для большинства образцов образование оксидных форм платины $Pt^{\delta+}$ сдвигает десорбцию кислорода в область высоких температур. Положительное влияние Pt обнаруживается только для Mn/CeZrCa, CeZrMn и CeZrNb образцов.

Таким образом, для систем на основе твердого раствора CeO_2-ZrO_2 , приготовленных с использованием МОП, даже без введения легко восстанавливаемых катионов, характерно большое количество удаляемого кислорода (более 1 монослоя) с низкой энергией активации (40 кДж/моль). Подвижность кислорода зависит от природы и метода введения модифицирующей добавки.

Каталитическая активность флюоритов в реакции окисления метана. Активность модифицированных флюоритов значительно зависит от их состава. Наибольшую активность проявляют образцы, модифицированные Mn и Co, для которых характерна высокая подвижность кислорода (табл. 2). Температура 50% конверсии метана при нагрузке 10^5 час⁻¹ составляет 520-560 °C (рис. 8). Вi-содержащий флюорит (рис. 8, кривая 5), обладающий высокой подвижностью кислорода (табл. 2), малоактивен.

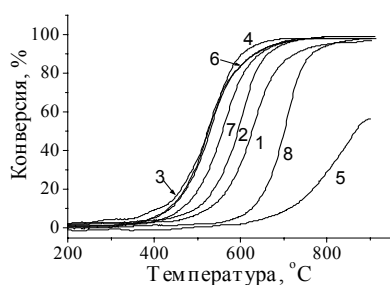


Рис. 8. Зависимость конверсии CH_4 от температуры для замещенных флюоритов (1-8 см. рис. 7). 1% CH_4 +3% O_2 . Нагрузка 10^5 час⁻¹

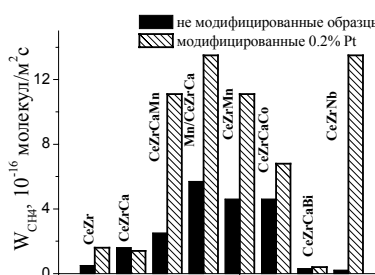


Рис. 9. Зависимость скорости окисления метана для модифицированных флюоритов при 500 °C.

Нанесение платины преимущественно увеличивает активность (рис. 9). Для Mn и Co модифицированных флюоритов наблюдается снижение температуры 50 % конверсии метана на 20-50 °C. Наиболее значительное смещение обнаруживается для образца, содержащего в качестве промотора ниобий (рис. 9).

Увеличение активности при нанесении платины для Mn-содержащих и особенно для CeZrNb образцов происходит благодаря существенному облегчению активации метана, что следует из данных по ТПВ CH_4 (Рис. 10, 11).

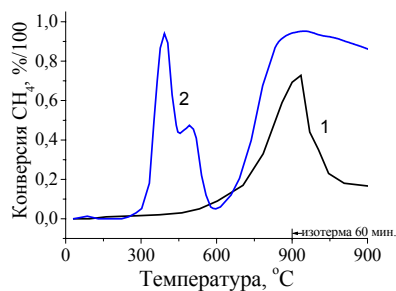


Рис. 10. ТПВ метаном: CeZrNb (1), Pt/CeZrNb (2).

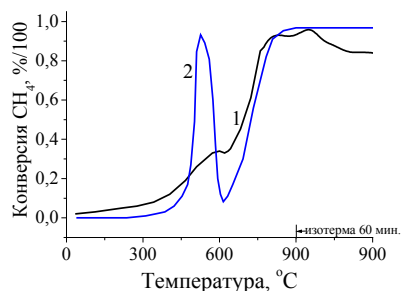


Рис. 11. ТПВ метаном: CeZrCaMn (1), Pt/CeZrCaMn (2).

Так, для Nb-содержащего флюорита при нанесении платины происходит значительное снижение температуры активации метана от 700-900 до 300-500 °C (рис. 10), а для Mn-содержащего флюорита наблюдается увеличение скорости активации метана при температуре 450-550 °C (рис. 11).

Таким образом, системы на основе твердого раствора $Ce-Zr-O$, являются перспективными материалами для процессов глубокого окисления. Наибольшая активность среди замещенных флюоритов характерна для образцов, модифицированных Mn и Co. В реакции глубокого окисления метана значительное влияние, наряду с подвижностью кислорода, оказывает специфичность взаимодействия катализатора с окисляемым агентом. Промотирующий эффект даже небольших добавок Pt связан с увеличением скорости активации метана, который эффективно реализуется для смешанных кластеров $Pt+MeO_x$ ($Me=Mn, Nb$).

Выводы

1. Впервые установлено влияние структурных характеристик сложных оксидных систем со структурами перовскита и флюорита на подвижность, реакционную способность поверхностного/объемного кислорода и каталитическую активность в реакциях глубокого окисления СО и метана.
2. Впервые с использованием метода металлоорганических предшественников синтезированы гомогенные перовскиты на основе манганита лантана, в том числе замещенные Ce, Bi, Bi+Sr, Fe, и исследован их генезис в интервале 500-700 °С. Показано, что формирование как псевдокубической структуры, так и ее предшественника - высокодисперсной фазы со структурой типа пирохлора ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), обусловлено высоким содержанием катионов Me^{4+} ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ce}$). Повышение температуры приводит к образованию перовскита, содержащего протяженные дефекты как остаточные элементы структуры пирохлора или слоистого перовскита. Эти дефекты характеризуются появлением полосы 500 см^{-1} и 660 см^{-1} в ИК и КР спектрах, соответственно. Стабильность дефектов зависит от устойчивости состояния Me^{4+} и увеличивается в следующей последовательности: $\text{LaSrBiMn} < \text{LaMn} < \text{LaBiMn} < \text{LaFeMn} < \text{LaCeMn}$.
3. Показано, что перовскиты, содержащие протяженные дефекты, характеризуются высокой долей слабосвязанного кислорода поверхности, повышенной реакционной способностью поверхностного/объемного кислорода и показывают высокую низкотемпературную активность в окислении СО при больших нагрузках. Обнаружена структурная чувствительность окисления СО на дефектных перовскитах, которая обусловлена составом и стабильностью протяженных дефектов, различной реакционной способностью кислорода (часть слабосвязанного кислорода не активна в окислении СО) и прочностью связи продукта реакции CO_2 .
4. Впервые с помощью метода металлоорганических предшественников синтезированы преимущественно гомогенные флюориты на основе твердого раствора $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, промотированные катионами Ca, Mn, Co, Bi, Nb (10-40 мол. %). Вследствие высокого окислительного потенциала диоксида церия большая часть катионов марганца и кобальта в твердом растворе присутствуют преимущественно в максимальной степени окисления (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Co^{3+}). Показано, что для сложных оксидов на основе твердого раствора Ce-Zr-O при широкой вариации вводимых добавок формируется аниондефицитный флюоритоподобный твердый раствор.
5. Показано, что в реакциях глубокого окисления метана для систем с высокой подвижностью кислорода значительное влияние оказывает активация метана. Mn и Co - содержащие флюориты, характеризующиеся высокой подвижностью кислорода и скоростью активации метана, проявляют максимальную активность в глубоком окислении метана. Промотирующий эффект даже небольших добавок Pt эффективно реализуется для смешанных кластеров Pt+MeO_x ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Nb}$), что связано с увеличением скорости активации метана.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Moroz E.M., Burgina E.B., Rogov V.A., Kurina L.N. and Neophytides S. Structural features and the lattice oxygen reactivity of low-temperature lanthanum manganites doped with different cations // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2005. - V.86. - №2. - p. 249-256 (8 с. / 4 с.)
2. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Kurina L.N. and Neophytides S. Effect of the surface/bulk doping of lanthanum manganite on the oxygen mobility, reactivity and catalytic activity in the CO oxidation // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2005. - V.86. - №2. - p. 257-266 (10 с. / 7 с.)
3. Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Батуев Л.Ч., Собянин В.А., Кириллов В.А., Доронин В.П., Матышак В.А., Розовский А.Я., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Росс Ю. Удаление оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы решения // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2005. - Т.13. - с. 713-724 (12 с. / 6 с.)
4. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А., Батуев Л.Ч., Рогов В.А. Катализаторы на основе сложных оксидов со структурой перовскита и флюорита для удаления сажи из отходящих газов дизельных двигателей // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2005. - Т.13. - с. 779-785 (7 с. / 5 с.)
5. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Матышак В.А., Батуев Л.Ч., Мороз Э.М., Бургина Е.Б., Курина Л.Н., Рогов В.А., Коломийчук В.Н. Катализаторы на основе оксидов со структурой перовскита и флюорита для удаления сажи, оксида углерода и углеводородов из отходящих газов дизельных двигателей // *Материалы I всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта».* – Новосибирск. – 2004. - с. 74-78 (5 с. / 3 с.)
6. Батуев Л.Ч., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Мороз Э.М., Рогов В.А., Коломийчук В.Н., Курина Л.Н. Структурная чувствительность реакции окисления СО на замещенных манганитах лантана // *Материалы 2-ой международной школы-конференции молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации».* - Новосибирск-Алтай. – 2005. - с. 56-57 (2 с. / 1 с.)
7. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Rogov V.A., Moroz E.M., Paukshtis E.A., Muzykantov V.S. Methane combustion on catalysts based upon the complex oxides with fluorite-like and perovskite structures: critical assessment of role of the oxygen mobility // *Proceedings of the 6th International Workshop on Catalytic Combustion.* - Ischia, Italy. – 2005. - p. 82-86 (5 с. / 2 с.)
8. Батуев Л.Ч., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Мороз Э.М., Бургина Е.Б., Курина Л.Н. Образование протяженных дефектов в структуре нанокристаллического манганита лантана // *Материалы международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов».* – Томск. – 2005. - с. 528-530 (3 с. / 2 с.)