

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. Ломоносова

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

РГБ ОД

74 ДЕК 2000

КУДРЯШОВ ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ  
СТРУКТУРЫ (Sr, La)MO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn) И РЕАКЦИИ  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА С ИХ УЧАСТИЕМ**

(02.00.01-неорганическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА-2000

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета  
Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
доцент Мазо Г. Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Б. В. Романовский  
(МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, кафедра  
физической химии)  
кандидат химических наук,  
вед. н. с. Алиханян А. С. (ИОНХ  
РАН им. Н. С. Курнакова)

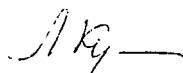
Ведущая организация: Институт проблем химической  
физики РАН

Защита состоится "14" декабря 2000 г. в 17 ч. 00 мин на заседании  
диссертационного совета К 053.05.59 в Московском Государственном  
Университете им. М. В. Ломоносова по адресу 119899, ГСП, Москва, Ленинские  
Горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического  
факультета МГУ.

Автореферат разослан "13" ноября 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент

  
Л. А. Кучеренко.

Г 544.53,0

Г 123.433.9,0

Г 122 222 9,0

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перовскитоподобные сложные оксиды 3d – переходных элементов интенсивно исследуются в последнее время в связи с широкими возможностями их применения в различных областях науки и техники. Среди соединений этого типа особое место занимают манганиты, в первую очередь, благодаря открытию в них эффекта колоссального магнитосопротивления. Хромиты редкоземельных и щелочноземельных элементов перспективны как материалы для высокотемпературных электродов и нагревательных элементов. Сложные манганиты и хромиты с перовскитоподобной структурой могут быть перспективны в качестве так называемых «3-х функциональных» катализаторов, которые могли бы одновременно нейтрализовать монооксид углерода, углеводороды и оксиды азота. В ряде работ указывается, что манганиты состава  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  проявляют высокую каталитическую активность в реакциях полного окисления углеводородов и монооксида углерода, сравнимую с активностью катализаторов на основе благородных металлов.

Механизм каталитических реакций и состав продуктов окисления в значительной мере определяются природой промежуточных соединений, а также активной формой кислорода, участвующего в окислительном процессе. В твердых оксидах установлено наличие двух типов кислорода - адсорбированного и структурно-связанного, проявляющих активность в окислении соответственно при низких и высоких температурах. Важной характеристикой таких соединений является подвижность кислорода. В связи с этим изучение сложных оксидов марганца и хрома с перовскитоподобной структурой представляет несомненный интерес, поскольку для этих соединений имеется возможность образования катион- и анион-дефицитных структур, что позволяет варьировать подвижность кислорода. Необходимую информацию о характере связи кислорода на поверхности оксидных катализаторов и возможном механизме реакций каталитического окисления дает исследование подвижности кислорода методом изотопного обмена в системе «газообразный кислород – твердый оксид».

Следует заметить, что несмотря на наличие работ, посвященных активности манганитов в реакциях изотопного обмена и в окислительном

катализе, остается открытым вопрос о влиянии окислительного состояния иона марганца и связанных с ним искажениях кристаллической решетки на активность манганитов в этих процессах. В то же время активность соединений ряда  $Sr_{2-x}La_xMnO_4$  и стронций-замещенных хромитов в реакциях изотопного обмена практически не исследовалась. Исходя из вышесказанного, изучение подвижности кислорода в сложных оксидах составов  $La_{1-x}Sr_xMO_3$  ( $M = Cr, Mn$ ) и  $Sr_{2-x}La_xMnO_4$  в широком интервале температур является весьма актуальной задачей.

Цель работы состояла в поиске корреляций «состав и кристаллическая структура твердого оксида – подвижность кислорода» для прогнозирования каталитических свойств сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. Основными задачами работы являлись:

- синтез однофазных образцов с развитой поверхностью,
- исследование подвижности кислорода в полученных объектах,
- исследование роли кислорода твердых оксидов в гетерогенных каталитических процессах на примере модельных реакций.

#### Научная новизна.

Впервые показано, что кислород в объеме твердого тела в манганите типа  $A_2BO_4$  более подвижен, чем кислород в манганитах типа  $ABO_3$ , в то время как в обменных процессах на границе раздела «твердый оксид – кислород» манганиты типа  $ABO_3$  проявляют большую активность, чем хромиты того же состава и манганит типа  $A_2BO_4$ . Замещение лантана на стронций в ряду  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  приводит к повышению активности сложного оксида в обменных процессах.

Впервые исследовано поведение манганита со структурой  $K_2NiF_4$  в реакции каталитического окисления метана.

Установлено, что активность изученных твердых оксидов в модельных каталитических реакциях окисления  $CH_4$  и  $CO$  зависит не только от природы переходного элемента, но и от структурных особенностей сложного оксида. При замещении лантана на стронций в ряду  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  активность соединений в окислении метана меняется незначительно, в то время как подобное замещение в случае хромитов приводит к заметному повышению активности стронций-замещенного хромита. Наибольшую активность в окислении монооксида углерода и метана проявляет  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ .

Практическая значимость работы связана с тем, что предложенный метод синтеза перовскитоподобных манганитов и хромитов с развитой поверхностью может быть использован в препаративных целях. Полученные сведения о поведении манганитов и хромитов в реакции изотопного обмена кислорода, окислении метана и монооксида углерода могут быть использованы при разработке катализаторов глубокого и парциального окисления углеводородов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 5-ой Международной конференции по высокотемпературным сверхпроводникам и разработке новых неорганических материалов (MSU-HTSC V, Москва, 1998), на ежегодных сессиях международного общества материаловедов в г. Бостон, США (1998 MRS Fall Meeting и 1999 MRS Fall Meeting), на международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 1998» и «Ломоносов – 2000» (Москва) и 14-ом международном симпозиуме по реакционной способности твердых тел (XIV<sup>th</sup> ISRS, Будапешт, Венгрия, 2000).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ (из них 1 статья) и 2 статьи приняты к публикации.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на *142* страницах машинописного текста, иллюстрирована 11 таблицами и 38 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 125 ссылок.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Настоящая работа является частью систематических исследований, проводимых в лаборатории диагностики неорганических материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ в рамках программ Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 00-03-32356), и INTAS-РФФИ (проект IR-97-0402). Часть работы, связанная с исследованием каталитических свойств сложных оксидов, была выполнена в Университете им. Гумбольдта (г. Берлин, Германия).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена цель работы и дано обоснование выбора объектов исследования.

Глава 1 представляет собой обзор литературы из 5 разделов, в которых описаны кристаллические структуры манганитов и хромитов редкоземельных элементов, методы синтеза сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, рассмотрены вопросы, связанные с диффузией кислорода в перовскитоподобных

манганитах и хромитах и со свойствами поверхности сложных перовскитоподобных оксидов, а также обсуждены результаты исследований каталитических свойств хромитов и манганитов. Установлено, что поведение манганитов со структурой  $K_2NiF_4$ , а также стронций-замещенных хромитов в модельных каталитических реакциях с участием кислорода практически не исследовано. Также остается открытым вопрос о влиянии окислительного состояния иона марганца и связанных с ним искажениях кристаллической решетки на подвижность кислорода манганитов и на их активность в реакциях окисления углеводородов и CO.

В Главе 2 описаны методики синтеза манганитов и хромитов, предложенные в работе. Рентгенофазовый анализ проводили на поликристаллических образцах с использованием трехкадровой фокусирующей камеры-монокроматора высокого разрешения FR-552 типа Гинье - де Вольфа ( $CuK_{\alpha 1}$  излучение, Ge – внутренний стандарт). Рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью  $\pm 0,002$  мм, интенсивность линий оценивали по 100% шкале. Степень окисления марганца определяли методом иодометрического титрования. Относительная ошибка определения доли  $Mn^{4+}$ , рассчитанная по воспроизводимости анализа, не превышала 5%. Для измерения удельной площади поверхности синтезированных порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), прибор ASAP 2100, Micrometric. Перед измерением удельной площади поверхности образцы подвергались выдержке при температуре 573 К и давлении  $3 \cdot 10^{-3}$  торр в течение 3 ч. Морфологию полученных порошков изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2000 FXII, напряжение 200 кВ. Изображение наблюдали во вторичных и отраженных электронах при увеличении до 50000х и регистрировали на листовую фотопленку ФН-64 и в оцифрованном формате на магнитный носитель ЭВМ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на электронном спектрометре LHS-10 с использованием  $AlK_{\alpha}$  - излучения ( $h\nu = 1486$  эВ) в вакууме  $\leq 10^{-7}$  Па. Точность определения энергии связи составляла 0,1 эВ.

Для изучения поверхностной реакции «кислород – твердый оксид» использовали динамико-термический метод изотопного обмена. Блок-схема установки для проведения экспериментов подробно описана в работе [1]. Эту

установку использовали и для изучения реакции окисления метана в статическом режиме. Навески образцов варьировали таким образом, чтобы общая площадь поверхности образца оставалась неизменной ( $\sim 0,8 \text{ м}^2$ ). Перед началом эксперимента образцы выдерживали в течение 4 ч при температуре 673 К в потоке  $^{16}\text{O}_2$  при давлении 200 Па для удаления с поверхности образцов адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Общее начальное давление в экспериментах по изотопному обмену составляло 150 Па (смесь 20 Па Ar, 65 Па  $^{16}\text{O}_2$ , 65 Па  $^{18}\text{O}_2$ ). В экспериментах по окислению метана в качестве рабочего газа использовали смесь 21 Па Ar, 43 Па  $\text{CH}_4$  и 86 Па  $^{18}\text{O}_2$ ; общее начальное давление 150 Па. Регистрацию изменения содержания всех кислородсодержащих молекул в газовой фазе ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS-4211 (Pfeiffer Vacuum GmbH). Изменения содержания  $\text{CH}_4$  в газовой фазе регистрировали по сигналу  $m/z=15$ , отвечающему частице  $\text{CH}_3^+$ , так как сигнал  $m/z=16$  является суммой сигналов частиц  $\text{CH}_4^+$  и  $(^{16}\text{O}^{16}\text{O})^{2+}$ .

Каталитическую активность синтезированных образцов в реакциях окисления оксида углерода (II) и метана изучали также в динамическом режиме. Потоки газов  $\text{CO}$  и  $^{16}\text{O}_2$  в соотношении 1:1, и метана и  $^{16}\text{O}_2$  в соотношении 1:4 пропускали со скоростью 12 мл/мин через реактор длиной 3,2 см, содержащий 0,7-0,8 г катализатора. Состав газовой фазы анализировали методом газовой хроматографии (хроматограф GC-17 A Shimadzu). Перед проведением экспериментов катализаторы активировали отжигом в потоке азота при  $T=723 \text{ K}$  в течение 1 ч.

В Главе 3 обсуждаются результаты, полученные в работе.

### *3.1. Оптимизация условий синтеза.*

Для синтеза однофазных образцов керамическим методом потребовалось проведение ряда отжигов при относительно высокой температуре (1473 К). Значение удельной площади поверхности для всех полученных образцов составляло менее  $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образцы с такой удельной площадью поверхности мало привлекательны для изучения активности в изотопном обмене кислорода и окислительных каталитических реакциях, поэтому в качестве основного метода синтеза в работе использовали криохимический, в котором достигается высокая степень гомогенизации прекурсора, что должно было способствовать получению

манганитов лантана - стронция с развитой поверхностью при относительно низких температурах.

При синтезе манганитов сублимационная сушка замороженных солевых смесей приводит к получению мелкодисперсных криопорошков. В случае хромитов наблюдалось плавление криопорошка в процессе сушки и, как следствие, потеря исходной гомогенности криопрекурсора. Введение малых количеств аммиака в исходные растворы позволило избежать этого. Поскольку, как было показано в данной работе, при разложении криопорошков с относительно высокой скоростью нагрева (10 К/мин) происходит плавление прекурсоров, во избежание этого использовали малую скорость нагрева - 0,5 К/мин. В результате разложение практически всех криопрекурсоров протекало без видимых следов плавления. Выбор конечной температуры разложения криопрекурсоров (773 К) осуществляли на основе результатов дифференциально-термического анализа. Образцы, полученные при нагревании криопрекурсоров до 773 К и выдержке при этой температуре в течение 20 ч, по данным РФА, содержали перовскитоподобную фазу, однако на рентгенограммах присутствовал набор размытых линий, свидетельствующий либо о плохой закристаллизованности получаемых продуктов, либо о наличии примесей аморфных фаз. Для получения монофазных образцов затем проводили серию отжигов при температурах 873 – 1323 К до достижения однофазности и степени кристаллизации продуктов, достаточной для однозначной идентификации. В случае манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  однофазные продукты были получены после отжигов при температуре 1073 К в течение 40 ч с промежуточным помолом. Рентгенограммы полученных образцов  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  индицировали в ромбоэдрической сингонии, а образца  $\text{SrMnO}_3$  - в гексагональной сингонии. Полученные параметры элементарной ячейки представлены в таблице 1.

В случае хромитов, а также манганита лантана  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  (структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ), однофазные продукты были получены только после отжигов при температуре 1323 К в течение 40 ч. Получение хромита лантана, как и слоистых манганитов, требует использования более высоких температур. Манганит лантана  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  кристаллизуется в структурном типе  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , который можно представить как сочетание блоков со структурой перовскита  $(\text{Sr},\text{La})\text{MnO}_3$



и блока со структурой типа NaCl (Sr,Lа)O. Элементарная ячейка в случае  $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$  тетрагональная, рассчитанные параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры элементарной ячейки, конечные температуры синтеза, значения удельной площади поверхности (БЭТ) и среднего размера частиц (СЭМ) в полученных образцах марганца и индекса  $\delta$  в полученных образцах.

Номинальный состав	Искажение перовскитной структуры	Параметры элементарной ячейки, Å	Конечная температура синтеза, К	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
LaMnO <sub>3</sub>	ромбоздрическое	$a = 5,5213(8)$ $c = 13,334(2)$	1073	2,6	250
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	ромбоздрическое	$a = 5,516(1)$ $c = 13,356(4)$	1073	7,4	150
SrMnO <sub>3</sub>	гексагональное*	$a = 5,4465(8)$ $c = 9,072(1)$	1073	3,0	250
Sr <sub>1,5</sub> La <sub>0,5</sub> MnO <sub>4</sub>	тетрагональное**	$a = 3,8587(9)$ $c = 12,408(3)$	1323	1,7	350
LaCrO <sub>3</sub>	ромбическое	$a = 5,515(1)$ $b = 7,758(2)$ $c = 5,472(1)$	1323	0,8	550
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CrO <sub>3</sub>	ромбическое	$a = 5,509(1)$ $b = 7,751(2)$ $c = 5,483(1)$	1323	1,2	450

\* - SrMnO<sub>3</sub> кристаллизуется в структуре гексагонального аналога перовскита, (АВАС)-тип.

\*\* - Sr<sub>1,5</sub>La<sub>0,5</sub>MnO<sub>4</sub> кристаллизуется в структуре типа K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.

Рентгенограммы полученных хромитов были проиндцированы в ромбической сингонии.

По данным сканирующей электронной микроскопии средний размер частиц в синтезированных образцах находится в интервале 150 – 350 нм для манганитов и 450 – 550 нм для хромитов (табл. 1). Результаты, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, хорошо коррелируют со значениями удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ (табл. 6). Для образца с наименьшим размером частиц (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>) получено наибольшее значение удельной площади поверхности - 7,4 м<sup>2</sup>/г. Размер частиц и величина удельной площади поверхности в значительной мере определяются конечной температурой синтеза.

### 3.2. Содержание кислорода в полученных образцах.

По данным иодометрического титрования манганитов, только  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  является фазой с номинальным избытком кислорода, состав остальных фаз близок со стехиометрическому (табл. 2).

Таблица 2.

Значения формальной степени окисления марганца ( $Z^+_{\text{Mn}}$ ) и индекса  $\delta$  в полученных манганитах.

Номинальный состав	$Z^+_{\text{Mn}}$	$\delta$
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	3,20(2)	0,10
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$	3,32(2)	0,01
$\text{SrMnO}_{3-\delta}$	3,93(2)	0,03
$\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_{4-\delta}$	3,47(2)	0,01

В действительности формула  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  отвечает составу  $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$  ( $y \approx z$ ). Если исходить из модели образования одинакового количества вакансий в позициях лантана и марганца, то номинальному составу  $\text{LaMnO}_{3,10}$  соответствует формула  $\text{La}_{0,968}\text{Mn}_{0,776}^{3+}\text{Mn}_{0,192}^{4+}\text{O}_3$ . Замещение лантана на стронций в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  сопровождается повышением средней формальной степени окисления марганца, для состава  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$  наблюдается небольшой формальный избыток по кислороду ( $\delta=0,01$ ). Наблюдаемому повышению формальной степени окисления марганца при переходе от  $\text{LaMnO}_{3,10}$  к  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,01}$  соответствует и уменьшение параметра элементарной ячейки  $a$ , т. е. расстояние Mn – O уменьшается. Значение формальной степени окисления марганца в  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  (3,93) свидетельствует о вероятном образовании вакансий в анионной подрешетке. Формальная степень окисления марганца в  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_{4-\delta}$  равна 3,47, т. е. этот состав близок к стехиометрическому.

По результатам иодометрического титрования образцов манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  отожженных в среде с пониженным парциальным давлением кислорода (поток аргона,  $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$  атм) и при различных температурах, содержание кислорода в них не изменяется в пределах ошибки определения после отжига при температуре 673 К. Эти результаты согласуются с данными рентгенофазового анализа: заметного изменения параметров элементарной

ячейки не происходит. Уменьшение средней формальной степени окисления марганца наблюдается только для образцов, отожженных в среде аргона при температуре 873 К, т. е. происходит восстановление.

### 3.3. Состояние поверхности хромитов и мanganитов.

Исследование полученных мanganитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что спектр кислорода O 1s уровня содержит два пика с энергиями связи 529,8 и 531,8 эВ (рис. 1).

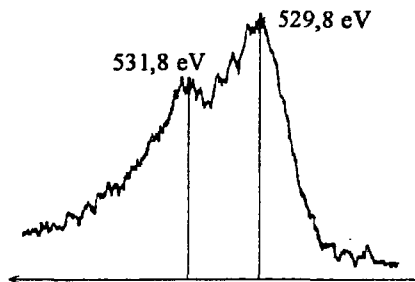


Рис. 1. Рентгенофотоэлектронный спектр линии O 1s для SrMnO<sub>3</sub>.

По литературным данным пик с меньшей энергией связи (529,8 эВ) отвечает кислороду решетки твердого оксида, а пик с большей энергией связи (531,8 эВ) – адсорбированному кислороду [2-4].

Наличие в составах La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn) щелочноземельного (Sr) и редкоземельного (La) элементов обуславливает химическую активность данных перовскитов по отношению к воде и оксиду углерода (IV). Вследствие этого поверхность данных образцов в нормальных условиях содержит адсорбированные либо хемосорбированные молекулы воды и CO<sub>2</sub>, а также, возможно, и некоторые химические соединения (карбонаты, гидроксокарбонаты). Перед исследованием реакции изотопного обмена кислорода в газовой фазе с участием твердых оксидов их необходимо подвергать предварительной обработке (выдержка в течение некоторого времени при повышенной температуре и пониженном давлении) для очистки активных центров поверхности от адсорбированных молекул. Проведенный нами анализ масс – спектров газовой фазы, находящейся в контакте с La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub> (M = Cr, Mn), показал, что для десорбции молекул воды и диоксида углерода необходима выдержка образцов при температуре 673 К в токе кислорода ( $p_{O_2} = 200$  Па) в

течение четырех часов. Однофазность манганитов и хромитов после термообработки сохраняется, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

### 3.4. Поведение хромитов и манганитов в реакции изотопного обмена кислорода.

Исследование процессов изотопного обмена кислорода с участием  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_4$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  показало, что для большинства образцов наблюдается общая картина последовательности обменных и диффузионных процессов. В качестве примера приведены зависимости изменения ионных токов от температуры для  $\text{LaMnO}_3$  (рис. 2). При температуре

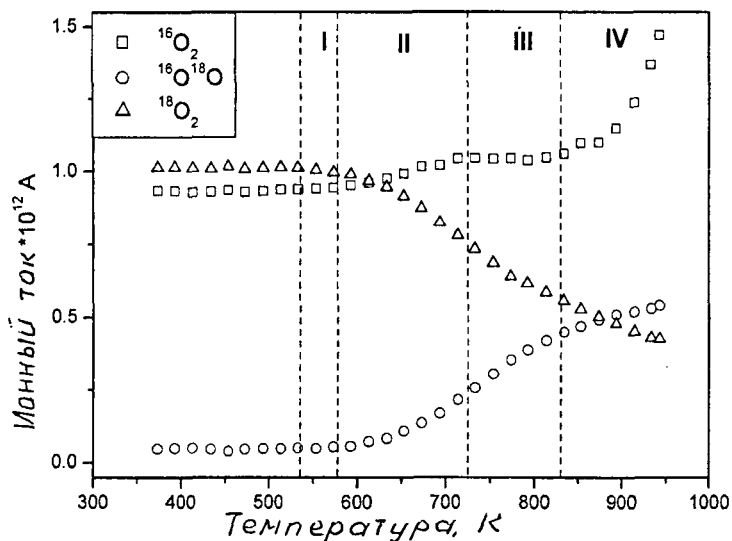
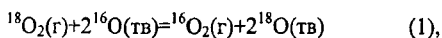


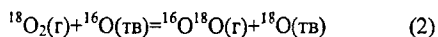
Рис. 2. Изменение распределения молекулярных форм кислорода в присутствии  $\text{LaMnO}_3$ .

ниже 535 К значимых изменений изотопного состава газовой фазы не наблюдается, что связано с очень малой скоростью обменных процессов. Наблюдаемое изменение изотопного состава газовой фазы при  $T > 535$  К для  $\text{LaMnO}_3$  связано со следующим порядком протекающих процессов (температурные интервалы I-IV):

- интервал I – только полностью гетеромолекулярный обмен:

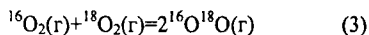


- интервал II – частично гетеромолекулярный обмен:



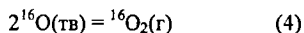
+ полностью гетеромолекулярный обмен (1),

- интервал III – гомомолекулярный обмен:



+ полностью гетеромолекулярный (1) и частично гетеромолекулярный обмен (2),

- интервал IV – выделение кислорода из образца:



+ частично гетеромолекулярный обмен (2).

Для манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  такой порядок процессов является общим. Процессы кислородного обмена с их участием начинаются при температуре 520-575 К (табл. 3).

Таблица 3.

Начальные температуры ( $T_{\text{нач}}$ ) процессов изотопного обмена кислорода, полученные в экспериментах по изотопному обмену кислорода, а также изменения сигналов метана и  $\text{CO}_2$  в экспериментах по окислению метана кислородом  $^{18}\text{O}_2$  в присутствии исследуемых соединений.

Номинальный состав	$T_{\text{нач}}$ изотопного обмена, К	$T_{\text{нач}}$ уменьшения сигнала $\text{CH}_4$ , К	$T_{\text{нач}}$ увеличения сигнала $\text{CO}_2$ , К
$\text{LaMnO}_3$	535	695	735
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	520	685	745
$\text{SrMnO}_3$	575	675	735
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$	665	790	825
$\text{LaCrO}_3$	655	845	885
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$	695	755	855

Обменные процессы в случае хромитов и манганита  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  (структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) начинаются при гораздо более высоких температурах, чем в случае манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (табл. 3). Хромит лантана катализирует все три типа кислородного обмена, в то время как  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$  и  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  не катализируют реакцию гомомолекулярного обмена кислорода.

Заметим, что начальная температура выделения кислорода из образца состава  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  (структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) ниже более чем на 150 К по сравнению с другими манганитами, что хорошо коррелирует с результатами расчета по методу валентных усилий, выполненного в данной работе. Вычисленные по этому методу значения прочности связи кислорода в решетке для  $\text{LaMnO}_3$  ( $V \sim 2,08$ ) и  $\text{SrMnO}_3$  ( $V \sim 2,10$ ) очень близки и значительно отличаются от значений, полученных для  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$ . В структуре последнего соединения существуют две неэквивалентные позиции кислорода. Кислород в позиции O(1) с  $V = 1,75(3)$  окружен 1 ионом  $\text{Mn}^{2+}$  и 5 ионами  $\text{Sr}^{2+}(\text{La}^{3+})$ . Кислород в другой позиции O(2) с  $V = 2,37(3)$  координирован двумя ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и 4 атомами  $\text{Sr}^{2+}(\text{La}^{3+})$ . Согласно этим расчетам прочность связи кислорода O(1) в  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  (структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) меньше, чем ионов кислорода в  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{SrMnO}_3$ , что объясняет причину понижения температуры выделения кислорода из образца в случае  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  по сравнению с манганитом лантана и манганитом стронция.

Анализируя поведение изученных соединений в реакции изотопного обмена кислорода, можно сделать следующий прогноз каталитической активности сложных оксидов в реакциях с участием поверхностного кислорода: наибольшей активностью должны обладать манганиты ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , т. е. сложные оксиды, для которых обменные процессы начинаются при более низких температурах.

### *3.5. Поведение хромитов и манганитов в реакции окисления метана кислородом $^{18}\text{O}_2$ .*

Изучение активности синтезированных хромитов и манганитов в реакции окисления метана кислородом  $^{18}\text{O}_2$  в статическом режиме проводили на образцах, подвергнутых предобработке в тех же условиях, что и перед экспериментами по изотопному обмену. Последовательность процессов, наблюдаемых при повышении температуры в системе «твердый оксид – метан – кислород  $^{18}\text{O}_2$ », является общей для всех исследованных соединений. В качестве примера приведены зависимости ионных токов от температуры для  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (рис. 3). В интервале температур 525 – 685 К изменяются концентрации различных форм молекулярного кислорода в газовой фазе, т.е. идут только процессы изотопного обмена кислорода.

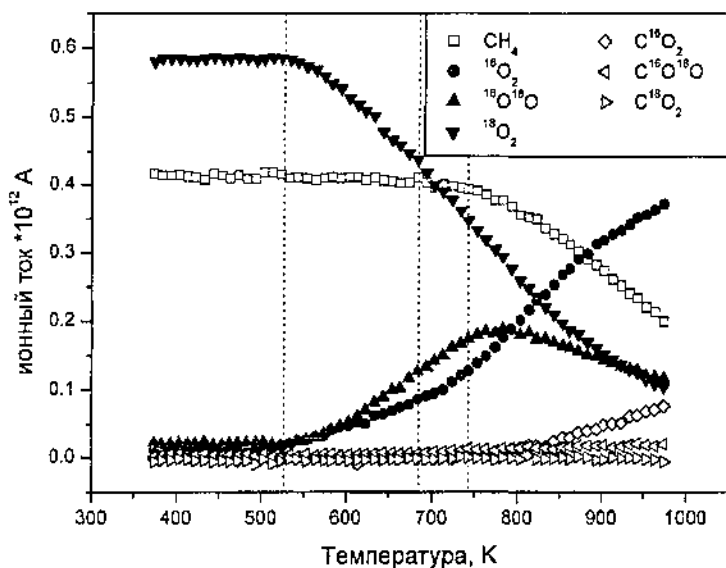


Рис. 3. Изменение состава газовой фазы при окислении метана кислородом  $^{18}\text{O}_2$  в присутствии  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .

При температуре выше 685 К наблюдается уменьшение концентрации метана в газовой фазе, в то время как концентрации различных молекулярных форм  $\text{CO}_2$  ( $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) остаются постоянными. Образование молекул  $\text{CO}_2$  наблюдается только при температуре выше 745 К. По-видимому, лимитирующей стадией реакции окисления является разрыв С – Н связей в молекуле метана.

К моменту начала окисления благодаря процессам изотопного обмена содержится в газовой фазе три молекулярных формы кислорода:  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$ . Доминирующей формой молекул  $\text{CO}_2$ , которые образуются при окислении метана кислородом в присутствии исследуемых сложных оксидов, являются молекулы с молекулярной массой 44 ( $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ). При этом в процессе окисления наблюдалось также образование небольшого количества молекул  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , а молекулы  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  не образовывались. Формирование в процессе окисления только молекул  $\text{CO}_2$  с молекулярными массами 44 и 46 свидетельствует о том, что не происходит прямого взаимодействия между молекулами метана и кислорода в

газовой фазе, т.е. процесс окисления идет с участием кислорода твердого тела. Тот факт, что окисление метана начинается в случае  $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$  и хромитов в области температур, где диффузионные процессы идут с заметной скоростью, можно объяснить участием в процессе окисления кислорода решетки твердого тела. Для манганитов ряда  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  окисление метана начинается при более низких температурах, чем выделение кислорода из образцов. В данном случае окисление начинается, по-видимому, за счет адсорбированного кислорода, а при более высоких температурах может идти уже за счет кислорода решетки.

Следует отметить, что при замещении лантана на стронций в ряду  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  практически не изменяется температура начала окисления (табл. 3), в то время как с участием манганита  $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$  окисление метана, как и изотопный обмен кислорода, протекает при более высокой температуре. В хромитах же замещение лантана на стронций приводит к значительному снижению начальной температуры окисления, а так же к увеличению степени конверсии метана. Такое увеличение активности  $La_{0,8}Sr_{0,2}CrO_3$  по сравнению с  $LaCrO_3$  можно объяснить большей дефектностью стронций-замещенного соединения, в первую очередь, по кислороду, что способствует повышению его активности в окислении метана.

Реакция окисления метана, как и реакция изотопного обмена кислорода при участии манганитов ряда  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  протекает при более низких температурах, чем в случае хромитов. Такое различие в поведении хромитов и манганитов можно объяснить особенностями электронного строения  $3d$ - катиона и изменением энергии стабилизации кристаллическим полем при изменении координации  $3d$ -катиона [5, 6]. По данным работы [5] при изучении активности перовскитоподобных оксидов состава  $LaMO_3$  ( $M - 3d$ -элемент) в окислении  $CO$ , углеводородов и изотопном обмене кислорода обнаружено, что наиболее активными являются соединения марганца и кобальта, т.е. наибольшую активность проявляют оксиды, в которых электронное состояние  $3d$ -катиона характеризуется полностью или наполовину заполненными  $t_{2g}$  орбиталями, а заселенность  $e_g$  уровня меньше, чем единица. Результаты, полученные в нашей работе для фаз общей формулы  $La_{1-x}Sr_xMO_3$  ( $M = Cr, Mn$ ), хорошо укладываются в данную концепцию, в то время как для манганита со структурой  $K_2NiF_4$  ( $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$ ) наблюдается отклонение от нее. Следовало бы ожидать для  $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$  активности в окислении метана и изотопном обмене кислорода,



близкой к активности манганитов с перовскитной структурой. Однако поведение  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  в данных реакциях ближе к поведению хромитов. Основное структурное отличие манганита  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  от манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  заключается в наличии дополнительного слоя  $(\text{Sr},\text{La})\text{O}$ , построенного по типу  $\text{NaCl}$ . Введение этого слоя сопровождается изменением расстояний марганец – кислород, а также изменением прочности связывания кислорода в твердом теле.

### 3.6. Поведение манганитов и хромитов в каталитическом окислении монооксида углерода и метана кислородом в динамическом режиме.

В динамическом режиме окисление метана кислородом в присутствии манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  начинается при температуре 523-573 К, в присутствии  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  - при  $T = 673$  К, в то время как хромиты проявляют активность в температурном интервале 623 – 773 К (рис. 4).

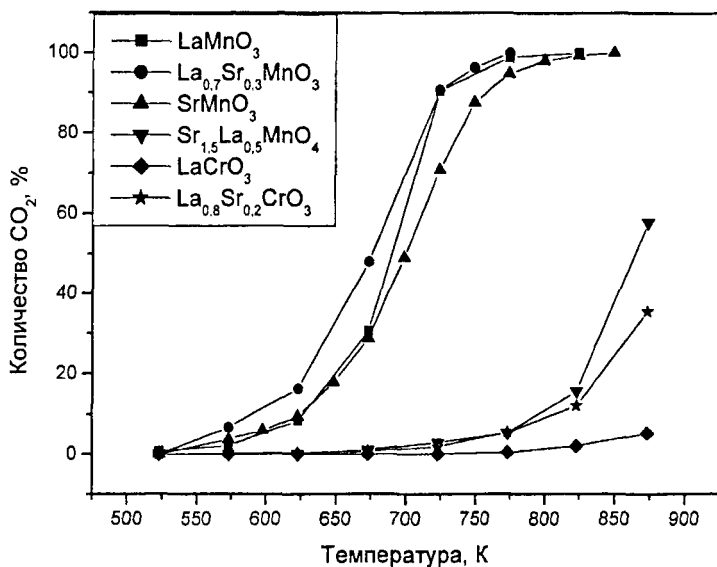


Рис. 4. Изменение концентрации углекислого газа при окислении  $\text{CH}_4$  в присутствии исследуемых соединений.

Полная конверсия метана в случае  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  достигается при температурах 773 – 848 К в зависимости от степени замещения лантана на стронций. Для манганита  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  при конечной температуре экспериментов по окислению метана (873 К) степень конверсии метана достигла только 58 % (рис. 4).

В отличие от манганитов заметная конверсия метана с участием хромитов начинается при более высоких температурах (573 – 773 К), но следует отметить значительную разницу в степени конверсии: при конечной температуре данного эксперимента ( $T = 873 \text{ K}$ ) она составила для  $\text{LaCrO}_3$  5%, а для  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$  – 35 % (рис. 4). Окисление метана на стронций-замещенном образце начинается при гораздо более низкой температуре (573 К), чем в присутствии  $\text{LaCrO}_3$  (773 К).

Поскольку эксперименты по окислению метана проводили в изотермических условиях, это позволило рассчитать эффективную энергию активации окисления метана по модели, предложенной в работе [2]. Значения эффективной энергии окисления метана кислородом составляют  $\sim 125 \text{ кДж/моль}$  в присутствии  $\text{LaCrO}_3$  и  $56\text{--}80 \text{ кДж/моль}$  в присутствии  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,3; 1$ ) и  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$ .

Как и реакция окисления  $\text{CH}_4$ , окисление монооксида углерода с участием манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  протекает при гораздо более низких температурах, чем с участием хромитов (рис. 5).

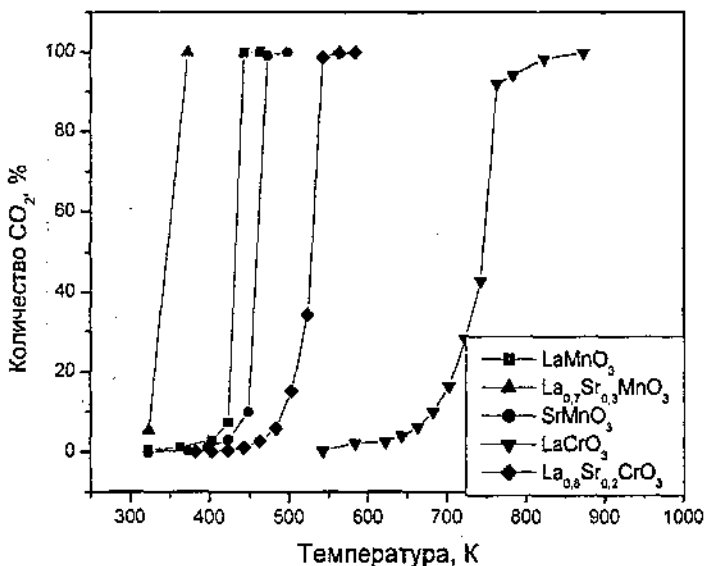


Рис. 5. Изменение концентрации углекислого газа при окислении CO кислородом в присутствии исследуемых соединений.

В случае  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  уже при температуре 373 К степень конверсии СО составляет 100 %. В случае хромита лантана окисление начинается при 543 К, а полная конверсия СО достигается только при 873 К. Замещение лантана на стронций в хромите лантана приводит к тому, что окисление протекает при гораздо более низких температурах ( $400 \text{ К} < T < 600 \text{ К}$ ), чем в случае  $\text{LaCrO}_3$ .

### Выводы:

1. Оптимизированы условия получения однофазных образцов хромитов и манганитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ ), а также манганита  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_4$  (структура  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) с использованием криохимического метода из нитратных прекурсоров. Синтезированы манганиты и хромиты в интервале температур 1073 – 1323 К с удельной площадью поверхности до  $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ; средний размер частиц в зависимости от состава составляет 150-550 нм.
2. Впервые на основании исследования поведения манганитов и хромитов в модельной реакции изотопного обмена кислорода установлено, что хромит лантана и соединения ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,3; 1$ ) катализируют все типы изотопного обмена кислорода (гомомолекулярный, частично и полностью гетеромолекулярный). Наибольшую активность в процессе изотопного обмена проявляет  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ .
3. Показано, что активность изученных твердых оксидов в модельных реакциях изотопного обмена кислорода, окисления  $\text{CH}_4$  и СО зависит не только от природы переходного элемента, но и от структурных особенностей сложного оксида. При замещении лантана на стронций в ряду  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  практически не изменяется температура начала окисления и степень конверсии метана, в то время как подобное замещение в случае хромитов приводит к заметному повышению активности стронций-замещенного хромита по сравнению с  $\text{LaCrO}_3$ . Наибольшую активность в окислении монооксида углерода и метана проявляет  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , причем полная конверсия СО достигается уже при 373 К.
4. На поверхности манганитов методом РФЭС установлено существование двух типов кислорода: адсорбированного кислорода и кислорода решетки твердого тела. В процессе окисления метана принимает участие как адсорбированный кислород, так и кислород решетки сложного оксида.

*Список цитируемой литературы:*

1. А. А. Галкин, Г. Н. Мазо, В. В. Лунин, С. Шеурелл, Э. Кемнитц. Подвижность кислорода в оксидных многокомпонентных системах  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $R = \text{Nd}, \text{Ho}$  and  $\text{Y}$ ) // Журн. физ. химии. 1998, Т. 72. С. 1459.
2. Gunasekaran N., Saddawi S., Carberry J. J. Effect of surface area on the oxidation of methane over solid oxide solution catalyst  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  // J. Catal. 1996. V. 159. P. 107.
3. Taguchi H., Sugita A., Nagao M., Tabata K. Surface Characterization of  $\text{LaMnO}_{3,8}$  powder annealed in air // J. Solid State Chem. 1995. V. 119. P. 164.
4. Tabata K., Hirano Y., Suzuki E. XPS studies on the oxygen species of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3+\lambda}$  // Appl. Catal. A. 1998. V. 170. P. 245.
5. Tejuca, L. G. Fierro J. L. G., Tascon J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
6. Chakrabarty D. K., Rao D. Y., Prabhawalkar P. D. XPS study of CO oxidation on lanthanum cobaltite // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 413.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В  
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

- 1) I. Koudryashov, G. Mazo, L. Borovskikh. Synthesis and properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3,8}$  phases. // 5-International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering", Book of abstracts, Moscow, 1998, P. F-17.
- 2) И. А. Кудряшов. Подвижность кислорода в соединениях  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3,8}$ . // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов –1998», Москва, 7-10 апреля 1998 г. С. 78.
- 3) G. N. Mazo, A. A. Galkin, I. A. Koudriashov, V. V. Lunin. Oxygen mobility in complex inorganic oxides with a perovskite-like structure // 1998 MRS Fall Meeting, Book of abstracts, Boston, 1998, P. 538.
- 4) I. A. Koudriashov, L. V. Borovskikh, G. N. Mazo, S. Scheurell, E. Kemnitz. The oxygen mobility and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) phases // 1999 MRS Fall Meeting, Book of abstracts, Boston, 1999, P. 644.
- 5) I. A. Koudriashov, L. V. Borovskikh, G. N. Mazo, S. Scheurell, E. Kemnitz. The oxygen mobility and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) phases in

"Magnetoresistive Oxides and Related Materials" (M. Rzhowski et al. eds.) MRS Fall Meeting Proceedings, 1999, V. 602. P. 493.

- 6) И. А. Кудряшов. Активность перовскитоподобных манганитов и хромитов лантана – стронция в реакциях изотопного обмена кислорода и некоторых окислительных процессах. // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов –2000», Москва, 12-15 апреля 2000 г. С. 106.
- 7) S. N. Savvin, I. A. Koudriashov, V. V. Petrykin, O. A. Shlyakhtin, G. N. Mazo. Oxygen mobility in layered La-cuprates // XIV<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Book of abstracts, Budapest, 27-31 August 2000, P. 123.

Автор выражает благодарность профессору Э. Кемнитцу (Университет им. Гумбольдта, г. Берлин, Германия) за предоставленную возможность проведения экспериментов с использованием динамико-термического метода изотопного обмена кислорода. Автор признателен фонду DAAD (стипендия Эйлера) и Министерству науки и технической политики РФ (проект DLR Rus 97/139) за финансовую поддержку при выполнении данной работы. Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам Химического факультета МГУ, оказавшим помощь и поддержку при подготовке настоящей диссертации: к.ф-м. н. Н. В. Алову, к.х.н. О. А. Шляхтину, доценту В. И. Пуляеву, к.х.н. А. В. Кнотько, к.х.н. С. Н. Пронькину, асп. А. А. Бурухину.

Отдельную благодарность автор выражает коллективу лаборатории диагностики неорганических материалов кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ за постоянное внимание и помощь в обсуждении полученных результатов.

