

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

© 2007 Е. В. Якубович¹, Е. В. Макшина², Б. В. Романовский²,
Г. П. Муравьева², В. А. Кецко¹, Н. Н. Олейников²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва,

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию: 07.12.2007

Была проанализирована возможность каталитического применения сложных аниондефицитных перовскитов состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в процессе окисления метанола. Наивысшая каталитическая активность $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm) была обнаружена для твердого раствора в температурном интервале 230—250 °С.

Аниондефицитные перовскиты типа $\text{Ln}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_{3-\delta}$ (где Ln — редкоземельный элемент, Me — щелочноземельный металл, В — переходный металл), характеризующиеся высокой электронно-ионной проводимостью, интенсивно исследуются в настоящее время в связи с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах [1—2]. Особый интерес вызывает возможность использования аниондефицитных перовскитов в качестве кислородопроводящих керамических мембран в процессах конверсии природного углеводородного сырья [3—6], а также в качестве катализаторов в процессах окисления [7—8] и восстановления [9] субстратов различной природы.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что оптимальным сочетанием функциональных свойств (кислородная проводимость и каталитическая активность) в указанных процессах характеризуются твердые растворы состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, где $x \approx 0.4$ и $y \approx 0.2$ [5—9]. В тоже время практически отсутствуют работы, посвященные анализу возможности использования в качестве катализаторов оксидных аниондефицитных перовскитов, содержащих в А-подрешетке помимо ионов лантана, ионов других РЗЭ.

В связи с этим цель работы — синтез и исследование каталитической активности твердых растворов состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в процессе окисления метилового спирта.

Выбор твердых растворов указанного состава в качестве объектов исследования был обоснован, исходя из расчетов фактора толерантности для перовскитных материалов [10], на основании которых было установлено, что выбранные в работе аниондефицитные кобальтиты, содержащие в А-подрешетке ионы La, Pr, Nd, Sm, Eu, более устойчивы по сравнению с кобальтитами, содержащими в А-подрешетке ионы других редкоземельных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) были синтезированы керамическим методом. В качестве исходных веществ в работе использовались кристаллогидраты нитратов $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; оксиды La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Eu_2O_3 и Co_3O_4 , а также SrCO_3 и $\text{Fe}(\text{HCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ квалификации не ниже «ч.д.а.».

С целью установления содержания оксида металла в используемых реагентах для исходных веществ был проведен термогравиметрический анализ. Далее приготовленную из исходных компонентов стехиометрическую смесь растворяли в разбавленной азотной кислоте. Таким образом, получали раствор, который впоследствии упаривали в фарфоровой чашке на газовой горелке при постоянном перемешивании. После прекращения выделения газа твердый остаток прокаливали в тигле при 500 °С. Полученный прекурсор подвергали механоактивационному помолу в планетарной мельнице (фирма FRITSCH, Германия) в течение

30 минут с промежуточным отжигом при 850 °С (1 час).

Последующий синтез таблетированных образцов ($\varnothing = 8$ мм, $m = 0,3$ г) проводили в муфельной печи с выдержкой при 1000, 1100, 1150, 1175 и 1200 °С (3 часа) и медленным охлаждением (5 °/мин) после их синтеза.

РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М и камеры-монокроматора Гинье де-Вольфа. Для фазового анализа образцов использовали базу данных JCPDS-PDF2, а для расчета рентгенограмм, индирования и уточнения параметров элементарных ячеек — пакет программ Powder-2 и WINXPOWER.

Распределение частиц по размерам образцов после помола в планетарной мельнице анализировали методом динамического светорассеяния с помощью лазерных анализаторов Fritsch Analysette-22 и Microtrac UPA-150. Измерения проводили на порошкообразных образцах, предварительно диспергированных с помощью ультразвукового воздействия в этаноле.

Каталитическую активность аниондефицитных кобальтитов характеризовали по степени превращения метанола в реакции окисления при 200—250 °С. Реакцию проводили в проточном реакторе с барботажной подачей CH_3OH в токе воздуха. Продукты превращения анализировали на хроматографе М-3700 с пламенно-ионизационным детектором; запись и обработку информации проводили с использованием программно-аппаратного комплекса “Экохром”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных рентгенофазового анализа, однофазные образцы состава $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, где Ln = La, Pr, Nd, Sm были получены уже после отжига при температуре 1000 °С в течение 3 часов. Таким образом, использование предложенной методики (двукратный помол прекурсора в планетарной мельнице до и после отжига при 850 °С) позволило снизить температуру синтеза на 150—200 °С, а его продолжительность сократить до трех часов (вместо используемого ранее суточного отжига). Следовательно, механоактивация, используемая нами для получения кобальтитов, способствовала улучшению однородности смеси, ускорению и повышению глубины протекания гетерогенной реакции. В то же время синтезированный образец состава $\text{Eu}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ содержал небольшое количество примесной фазы даже после отжига при температуре 1200 °С в течение 6 часов.

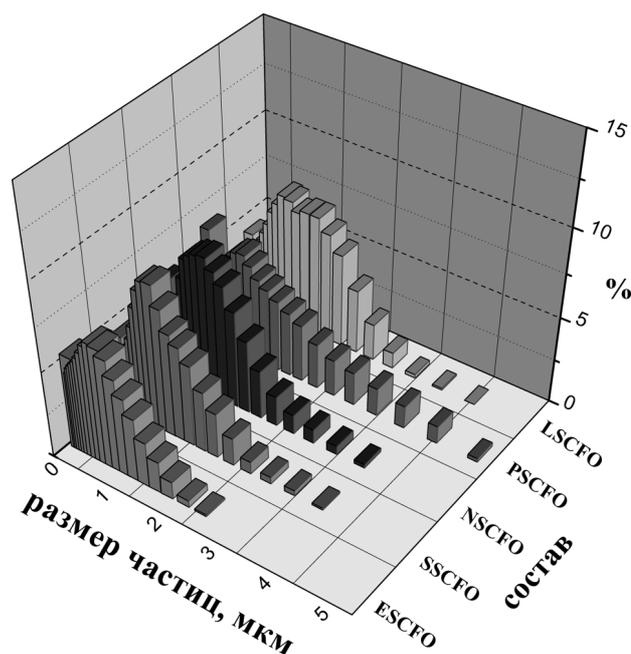


Рис. 1. Изменение распределения частиц твердых растворов замещения состава $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La(LSCFO), Pr(PSCFO), Nd(NSCFO), Sm(SSCFO) и Eu(ESCFO)) по размеру после помола в планетарной мельнице в течение 30 минут.

Исследование микроморфологии образцов (рис. 1) показало, что независимо от температуры синтеза перовскитов после помола размер частиц составлял 0,2—4,0 мкм.

Анализ распределения показал, что полученные порошки характеризуются достаточно однородным средним размером агрегатов (табл. 1), находящимся в пределах 0,87—1,28 мкм.

Эффективная поверхность (табл. 1) была оценена из геометрических размеров частиц исходя из рентгеновской плотности материала.

Таблица 1
Средний размер частиц после помола в планетарной мельнице

Состав	Средний размер частиц, мкм	Эффективная поверхность, м ² /г
LSCFO	1,28±0,03	0,59±0.05
PSCFO	0,91±0,08	0,42±0.05
NSCFO	1,04±0,03	0,48±0.05
SSCFO	0,93± 0,06	0,42±0.05
ESCFO	0,87±0,05	0,41±0.05

Из рис. 2 видно, что при температуре 200 °С конверсия метилового спирта в присутствии $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) составляет величину порядка 2—5 %. При повышении температуры до 230 °С скорость процесса окисления спирта в присутствии $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Nd, Sm) возрастает (конверсия метилового спирта достигает величины 90—95 %). В тоже время при указанной температуре каталитическая активность $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Eu) повышается незначительно: степень превращения не превышает 15—17 %. И, наконец, при 250 °С происходит практически полная конверсия метилового спирта до углекислого газа и воды.

Анализируя полученные результаты и сопоставляя их с литературными данными необходимо отметить следующее: в исследованном температурном интервале процессы кислородного обмена в исследуемых материалах протекают с невысокой скоростью (подвижность кислорода в аниондефицитных перовскитах возрастает начиная с температур 550—650 °С) [11]. Следовательно, различия в каталитической активности материалов в интервале температур 200—250 °С в процессах окисления метилового спирта нельзя, по-видимому, интерпретировать различиями в подвижности решеточного кислорода, на возможность участия которого указывал Боресков [12].

Различия в каталитической активности материалов в указанных процессах в первую очередь связаны, по-видимому, с особенностями свойств иона редкоземельного элемента, входящего в кристаллическую решетку перовскитов. По-видимому, в интервале температур от 200 до 250 °С происходит существенное изменение поверхности материала, а также, вероятно, возникновения *p*-типа электронной проводимости, а, как известно из литературы, перовскитоподобные материалы с преобладающим *p*-типом электронной проводимости проявляют более высокие каталитические свойства. Однако высказанное предположение требует дальнейшей детальной проверки.

Таким образом, в настоящей работе впервые получены данные о каталитической активности твердых растворов состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в реакции окисления метилового спирта. Впервые установлено, что наиболее высокой каталитической активностью в интервале температур 230—250 °С характеризуются твердые растворы $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (где Ln = La, Nd, Sm).

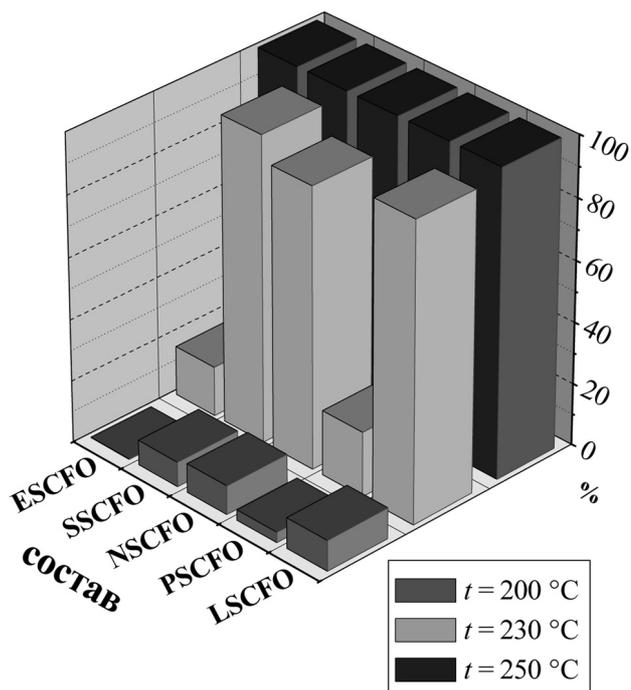


Рис. 2. Зависимости величины общей конверсии метилового спирта от температуры и состава перовскитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. // Solid State Ionics. 1999. V. 117. P. 277.
2. Fukunaga H., Koyama M., Takahashi N. et. al. Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 279.
3. Nisancioglu K., Gur T.M. // J. Solid State Ionics. 1994. V. 72. P. 199.
4. Hombo J., Matsumoto Y., Kawano T. // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. № 1. P. 138.
5. Teoraka Y., Zhang H.M., Yamazoe N. // Chem. Lett. 1985. № 11. P. 1367.
6. Tenelshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // Applied Catalysis A. 1995. V. 130. P. 195.
7. Sherman J.Xu., Thomson W.J. // AIChE J. Ceramics Processing 1997. V. 43. P. 2731.
8. Maiya P.S., Balachndran U., Dusek J.T. et.al. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. № 1—2. P. 1.
9. Дедов А.Г., Кецко В.А., Локтев А.С. и др. // Химическая технология 2006. № 7. С. 24.
10. Kulażyński M., Radomyski B., Trawczyński J., Walendziewsk J. Decomposition of Nitrogen Oxide on Cu-zeolite and Perovskite Catalysts. EuropaCat-II. 1995. P. 296.
11. Якубович Е.В. Синтез и функциональные характеристики твердых растворов $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) // Дисс. на соиск. уч.ст. канд. хим. наук. Москва. 2005.
12. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 5. С. 1020—1033.