

УДК 544.47

ПЕРОВСКИТЫ $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА И СО

© 2021 г. Л. А. Исупова^а, * Е. Ю. Герасимов^а, И. П. Просвиринов^а^аФГБУН Институт катализа СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: isupova@catanalysis.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Методом Pechini приготовлены перовскиты серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) и исследованы их физико-химические свойства методами РФА, ПЭМВР, РФЭС, БЭТ, а также определена каталитическая активность образцов в реакциях окисления метана и СО. Показано, что образцы состава $x < 0.4$ являются орторомбическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – ромбоэдрическими. В образце со степенью замещения $x = 0.4$ присутствуют обе модификации, что свидетельствует о наличии морфотропного фазового перехода в области значений $x = 0.4$. Показано, что все промежуточные образцы серии ($0 < x < 1$) в реакциях окисления СО и метана менее активны, чем крайние члены ряда, несмотря на их более высокую удельную поверхность, что коррелирует с обогащением поверхности этих оксидов соединениями лантана. Образцы с $x = 0.6$ и 0.8 с максимальным содержанием лантана на поверхности характеризуются наименьшей активностью, а также стабильностью в каталитическом процессе окисления метана, что может быть обусловлено накоплением на поверхности в процессе окисления метана карбонатов и углерода. Не исключено также, что этому способствует и формирование на поверхности этих оксидов в процессе окисления метана локально упорядоченных областей.

Ключевые слова: перовскиты, $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, окисление метана, СО**DOI:** 10.31857/S0453881121010044

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды со структурой перовскита LaVO_3 благодаря высокой термической и химической стабильности являются перспективными материалами для использования в ряде высокотемпературных процессов, например, в качестве высокотемпературных катодных материалов или катализаторов окислительных процессов [1, 2]. Среди наиболее активных в окислительных процессах рассматриваются перовскиты, содержащие в В-подрешетке катионы Mn и Fe [3, 4]. Известно, что их каталитическая активность существенно зависит от наличия замещающих иновалентных катионов в подрешетке лантана, которые определяют образование вакансий, изменение заряда на 3d-катионах или даже структурную модификацию оксидов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на прочность связи или появление новых форм кис-

лорода, и, следовательно, на активность оксидов в окислительных процессах [5–8].

Наличие замещающих катионов в подрешетке В также влияет на каталитические свойства перовскитов.

Так, в работе [9] было показано, что каталитическая активность в реакции окисления СО перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), приготовленных осаждением и цитратным методами и прокаленных при 800°C , изменяется через максимум при содержании железа $x = 0.6$. Авторы отмечали, что при введении железа увеличивается удельная поверхность и уменьшается параметр решетки структуры перовскита от 3.931 \AA для манганита лантана до 3.8743 \AA для феррита лантана. Кроме того, способ получения оксидов влияет на их каталитические свойства: наиболее активны образцы, синтезированные цитратным методом.

В работе [10] однофазные перовскиты $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) были получены золь-гель-методом после прокалывания предшественников при 700°C и исследованы в реакции каталитического восстановления $\text{NO} + \text{CO}$ при температурах $150-500^\circ\text{C}$. Показано, что введение же-

Сокращения: РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФЭС – рентгеновская электронная спектроскопия; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; x – степень замещения марганца железом в перовскитах; ОКР – область когерентного рассеяния.

леза приводит к снижению удельной поверхности образцов, повышению доли катионов Me^{+4} на поверхности и облегчению восстановления перовскитов. Максимальную активность в данной реакции при 350°C продемонстрировал образец состава $LaMn_{0.3}Fe_{0.7}O_3$.

В работе [11] однофазные перовскиты $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) были приготовлены методом полимерно-солевых композиций после термообработки предшественников при 800°C. При увеличении содержания железа наблюдался рост параметра решетки перовскита (в кубическом приближении) от 3.885 до 3.944 Å, в то время как удельная поверхность образцов изменялась не существенно и варьировалась в интервале 11–15 м²/г. Основываясь на данных ТПВ, авторы отмечали более легкую восстанавливаемость катионов марганца и, напротив, повышение стабильности катионов железа в смешанных оксидах перовскитов, при этом каталитическая активность в разложении перекиси водорода при возрастании содержания железа снижалась.

В работе [12] была также продемонстрирована высокая каталитическая активность перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) в реакции окисления сажи.

Авторы [13] исследовали электронные, структурные и магнитные свойства перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$), приготовленных глицин-нитратным способом, после термообработки образующихся предшественников при 1000°C на воздухе. Было установлено, что образцы с $x < 0.5$, как и $LaMnO_3$, – это ромбоэдрические перовскиты, в них присутствует избыточный кислород, а образцы с $x \geq 0.5$ представляют собой орторомбические перовскиты, не содержат избыточного кислорода и являются антиферромагнетиками, в которых доминирует обменное взаимодействие Fe–O–Fe.

Данные, представленные в литературе, свидетельствуют о возможности формирования в системе $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$) непрерывного ряда однофазных растворов уже после термообработки при 700°C, чему способствует обеспечение гомогенного распределения катионов на стадии приготовления предшественника (методы Pechini, цитратный, золь–гель), а также о существовании в системе морфотропного фазового перехода в области $x = 0.5$. Продемонстрирована высокая каталитическая активность перовскитов в некоторых реакциях, при этом можно отметить противоречия в данных о закономерностях изменения каталитической активности оксидов с увеличением содержания катионов железа, что, возможно, обусловлено различными методами получения образцов или разными каталитическими реакциями.

Метод Pechini характеризуется отсутствием жидких стоков и часто используется для приготовления катализаторов, поскольку обеспечивает возможность синтеза сложных однофазных оксидов при умеренных температурах прокаливания, а также более однородное распределение оксидов на поверхности носителя при получении нанесенных катализаторов. Модельные реакции окисления СО и метана позволяют оценить каталитическую активность оксидов в окислительных процессах.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств перовскитов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($0 < x < 1$), синтезированных методом Pechini, в реакциях окисления СО и метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ с шагом по $x = 0.2$ был выполнен путем растворения в воде кристаллогидратов соответствующих азотнокислых солей, смешения растворов в необходимом по катионам соотношении, добавления лимонной кислоты и этиленгликоля с последующим упариванием при 70–80°C до образования резиноподобного полимера (полимерно-солевой композиции). После окислительной деструкции полимера при 110°C образующиеся предшественники прокаливали при 900°C в течение 4 ч.

Рентгенограммы исследуемых образцов снимали на дифрактометре HZG 4-C (“Freiberger Präzisionsmechanik”, Germany) с использованием монохроматизированного (плоский графитовый монохроматор на дифрагированном пучке) CuK_α -излучения в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 75^\circ$ методом сканирования по точкам. Шаг сканирования – 0.05° , время накопления в точке – 3 с. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с помощью ПО Поликристалл [14]. Расчет размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микроискажений ($\Delta d/d$) был произведен по формуле Селякова–Шеррера в приближении кубической элементарной ячейки:

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4 (\Delta d / d) \sin \theta,$$

где β – физическое уширение линии на рентгенограмме в радианах; θ – угол рассеяния; λ – длина волны CuK_α -излучения; D – размер ОКР, Å; d – межплоскостное расстояние, Å; Δd – отклонение от межплоскостного расстояния, Å.

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были получены на приборе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с разрешением 1.4 Å. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов осуществляли с использованием энерго-дисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ. Для проведе-

ния исследований на электронных микроскопах частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с применением ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2 (Россия), что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки.

Химический состав поверхности катализаторов исследовали с помощью фотоэлектронного спектрометра фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр был оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag-анодом. Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ).

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) находили методом БЭТ по тепловой десорбции аргона.

Каталитическую активность в реакции окисления метана определяли для фракции катализатора 0.25–0.5 мм при температурах 350–600°C в установке проточного типа, оборудованной хроматографом ЦВЕТ-500 (Россия), оснащенной капиллярами с Porapak Q (диаметром 3 мм и длиной 3 м) и CaX (диаметром 3 мм и длиной 2 м) и детектором по теплопроводности для анализа газов (газ-носитель – гелий). Перед каждым измерением образец выдерживали в реакционной смеси (0.9% CH_4 + 9% O_2 + 90.1% N_2 , расход – 2.4 л/ч, время контакта – 1.5 с) в течение ~30 мин, после чего определяли конверсию метана как среднее трех измерений, различающихся не более чем на 10%. Продуктами окисления метана были только углекислый газ и вода. Скорость реакции (w , молекул $_{\text{CH}_4}$ м^{-2} с^{-1}) рассчитывали в предположении ее протекания в режиме идеального вытеснения, пользуясь формулой:

$$w = 2.69 \times 10^{19} k C_0,$$

где k – константа скорости реакции (м^{-2} с^{-1}), $k = -\ln(1 - X_{\text{CH}_4})/\tau S_{\text{уд}} m$ (X_{CH_4} – доля превращенного метана; τ – время контакта (с); m – масса навески (г); $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образца ($\text{м}^2/\text{г}$), а C_0 – начальная концентрация метана (%). После испытаний при $T = 300-600^\circ\text{C}$ с шагом 50°C образец охлаждали в токе реакционной смеси до 500°C и еще раз определяли его активность при этой температуре.

Каталитическую активность в реакции окисления СО изучали в проточно-циркуляционной установке в условиях отсутствия внешнедиффузионного торможения, а использование фракции катализатора 0.25–0.5 мкм предотвращало внутридиффузионное торможение реакции. В кварцевый трубчатый реактор диаметром 15 мм загружали смесь 1 г катализатора и 1 см³ кварца. Ско-

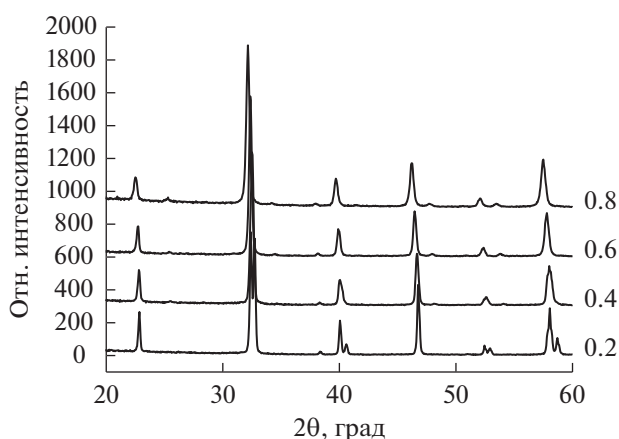


Рис. 1. Рентгенограммы перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ до каталитических испытаний. Значения x указаны рядом с рентгенограммами.

рость подачи реакционной смеси 1% $\text{CO} + 1\% \text{O}_2$ (остальное N_2) составляла 10 л/ч, скорость циркуляции – 1000 л/ч. Перед проведением опыта образец сначала прогревали в токе искусственного воздуха состава 20% $\text{O}_2 + 80\% \text{N}_2$ (5 л/ч) при 400°C в течение 1 ч, а затем охлаждали. Перед каждым измерением катализатор выдерживали в реакционной смеси при заданной температуре в течение 30 мин. Константу скорости K (м^{-2} с^{-1}) определяли в предположении протекания реакции в режиме идеального перемешивания по формуле:

$$K = X_{\text{CO}}/[(1 - X_{\text{CO}})mS_{\text{уд}}\tau],$$

где X_{CO} – доля превращенного СО.

После испытаний при $T = 300-500^\circ\text{C}$ с шагом 50°C образец охлаждали в токе реакционной смеси до 350°C и повторно определяли его активность при этой температуре. Тот факт, что активность не изменялась, свидетельствует о быстром достижении катализатором стационарного состояния в условиях реакционной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгеновского анализа

На рис. 1 приведены рентгенограммы приготовленных образцов. По результатам рентгеновского анализа все образцы серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ являются однофазными твердыми растворами со структурой перовскита. Параметры элементарных ячеек оксидов представлены в табл. 1.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о формировании хорошо окристаллизованных оксидов перовскитов с размером ОКР ~66–95 нм и об увеличении объема элементарной ячейки оксидов при повышении содержания железа, что согласуется с данными работы [11]. Принимая во внимание близость ионных радиусов катионов

Таблица 1. Данные рентгеновского анализа для приготовленных оксидов перовскитов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки V/Z (Å ³)	Размер ОКР D , Å	Микроискажения $\Delta d/d$
LaMnO ₃	3.2	<i>Pnmb</i>	$a = 5.491(8)$ $b = 7.774(4)$ $c = 5.489(9)$	58.58	660	3.9×10^{-4}
LaMn _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	4.3	<i>R-3c</i>	$a = b = 5.514(1)$ $c = 13.310(1)$	58.41	–	–
LaMn _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	6.0	<i>R-3c</i>	$a = b = 5.521(1)$ $c = 13.352(4)$	58.74	–	–
		<i>Pnma</i>	$a = 5.486(1)$ $b = 7.769(1)$ $c = 5.524(1)$	58.86	950	1.8×10^{-4}
LaMn _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	8.4	<i>Pnma</i>	$a = 5.512(1)$ $b = 7.805(1)$ $c = 5.536(1)$	59.54	920	7.4×10^{-4}
LaMn _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	10.0	<i>Pnma</i>	$a = 5.543(1)$ $b = 7.832(1)$ $c = 5.556(1)$	60.30	750	1.1×10^{-3}
LaFeO ₃	6.1	<i>Pnma</i>	$a = 5.563(1)$ $b = 7.860(1)$ $c = 5.560(1)$	60.78	900	1×10^{-3}

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

Fe⁺³ и Mn⁺³, можно сделать предположение о том, что отмеченный рост параметра решетки обусловлен возрастанием количества кислородных вакансий в структуре перовскитов при увеличении содержания железа. Возможно, что восстановительные условия, реализующиеся во время приготовления оксидов методом Pechini, способствуют формированию в оксидах вакансий по кислороду. Наблюдаемые структурные отличия способны оказывать влияние на каталитические свойства, определяемые прочностью связи кислорода, оксидов-перовскитов в реакциях окисления, следствием чего могут быть различающиеся ряды активности таких оксидов в вышеуказанных реакциях.

Важно также отметить наличие морфотропного фазового перехода из ромбоэдрической модификации в орторомбическую при $x \approx 0.4$, обусловленного увеличением содержания в оксидах катионов железа. Образцы с $x < 0.4$ являются ромбоэдрическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – орторомбическими. Для образца со степенью замещения $x = 0.4$ – LaMn_{0.6}Fe_{0.4}O₃ – характерно сосуществование двух фаз со структурой перовскита (и орторомбической, и ромбоэдрической). Из анализа микроискажений (табл. 1) видно, что их количество в структуре оксидов возрастает с повышением содержания катионов Fe, по-видимому, вследствие увеличения количества кислородных вакансий в объеме оксида.

После каталитических испытаний в реакции окисления метана фазовый состав образцов остается прежним (рис. 2). Наблюдаемое изменение структурной модификации манганита лантана и рост объема элементарной ячейки могут быть обусловлены снижением содержания в образце избыточного кислорода [15]. Для образца LaMn_{0.6}Fe_{0.4}O₃ сохраняется наличие двух модификаций (орторомбической и ромбоэдрической). Отмечаются незначительные изменения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), уменьшение объемов элементарной ячейки и, напротив, возрастание количества микроискажений в структуре железосодержащих перовскитов после испытаний (табл. 2). Сокращение объемов элементарной ячейки и увеличение микроискажений может быть обусловлено сокращением количества кислородных вакансий в структуре этих оксидов.

Данные электронной микроскопии

Данные ПЭМВР (рис. 3) также подтверждают, что образцы представляют собой однофазные твердые растворы со структурой перовскита. Особенностью этой серии образцов является наличие пор на поверхности, сформировавшихся в ходе удаления функциональных групп с поверхности материала. Частицы перовскита размером от 100 нм до 1 мкм имеют округло-пластинчатую форму и

образуют дендритоподобные агломераты размером порядка нескольких микрон.

После каталитических испытаний в реакции окисления метана образцы также состоят из дендритоподобных агломератов пластинчато-округлых частиц с размерами от 100 нм до 1 мкм. На поверхности этих хорошо окристаллизованных частиц фиксируются поры с широким диапазоном размеров (от 1 до 100 нм), а также аморфный углерод (рис. 4). На некоторых частицах зафиксировано наличие локальных упорядочений (рис. 5): наблюдается удвоение периода элементарной ячейки в направлениях плоскостей (100) и (101), по-видимому, возникающих в результате локального упорядочения катионов Fe и Mn (рис. 5). Локальные упорядочения имеют размеры порядка 10 нм. Возможно, их формирование связано с перераспределением/упорядочением катионов Mn, приводящим к увеличению микроискажений в структуре оксида, прежде всего на поверхности перовскита, поскольку на рентгенограммах не зафиксированы соответствующие рефлексы. Других видимых изменений структуры и наличия примесей, кроме вышеописанных, методом ПЭМВР не зафиксировано.

Таким образом, можно заключить, что структура оксидов стабильна в условиях реакционной среды процесса окисления метана. Наблюдается уменьшение количества вакансий в железосодер-

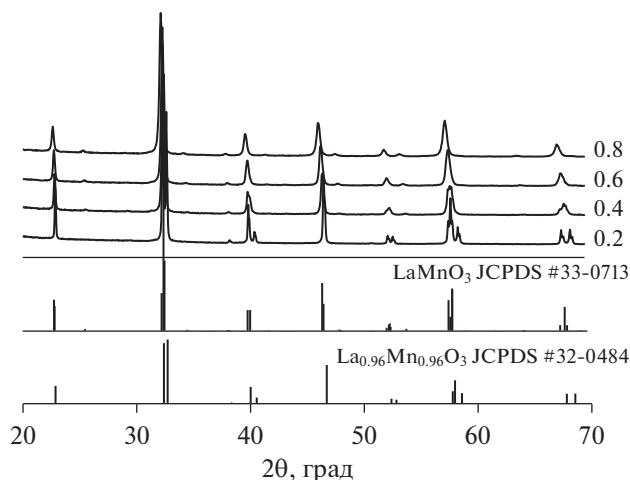


Рис. 2. Рентгенограммы перовскитов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ после участия в реакции окисления CH_4 . Значения x указаны рядом с рентгенограммами.

жащих перовскитах и увеличение микроискажений. На поверхности появляются локальные области с упорядоченной структурой, а также углерод.

Данные РФЭС

Методом РФЭС был исследован состав поверхности серии образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Отно-

Таблица 2. Данные рентгеновского анализа для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ после каталитических испытаний в реакции окисления метана

Образец	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Объем элементарной ячейки $V/Z, \text{Å}^3$	Размер ОКР $D, \text{Å}$	Микроискажения $\Delta d/d$
LaMnO_3	$R-3c/2$	$a = b = 5.526(3)$ $c = 13.324(8)$	58.73	660	4.5×10^{-4}
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	$R-3c$	$a = b = 5.513(1)$ $c = 13.307(1)$	58.37	>1000	—
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	$R-3c$	$a = b = 5.517(1)$ $c = 13.310(2)$	58.47	—	—
	$Pnma$	$a = 5.486(1)$ $b = 7.771(1)$ $c = 5.525(1)$	58.88	860	5.9×10^{-4}
$\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	$Pnma$	$a = 5.502(1)$ $b = 7.812(1)$ $c = 5.530(1)$	59.42	920	1.1×10^{-3}
$\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	$Pnma$	$a = 5.540(1)$ $b = 7.829(1)$ $c = 5.554(1)$	60.22	650	1.1×10^{-3}
LaFeO_3	$Pnma$	$a = 5.555(2)$ $b = 7.852(2)$ $c = 5.549(1)$	60.51	1000	2×10^{-3}

Прочерки означают, что соответствующие показатели не определяли.

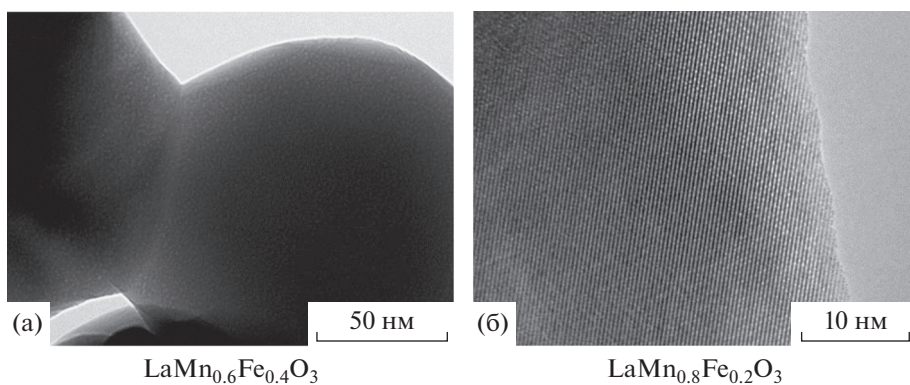


Рис. 3. Снимки ПЭМВР частиц перовскита $\text{LaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{LaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, иллюстрирующие наличие микропор (а) и кристаллическую решетку (б) оксида.

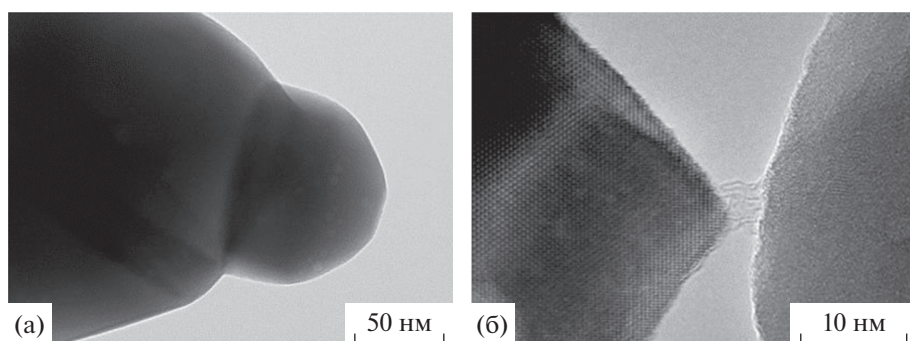


Рис. 4. Снимки ПЭМВР: морфология (а) и микроструктура (б) образца $\text{LaMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ после реакции окисления метана.

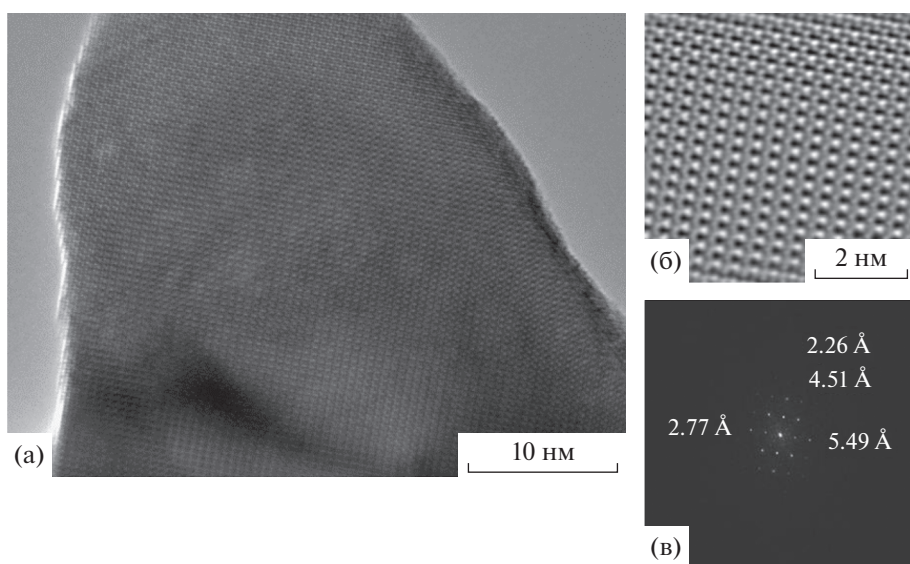


Рис. 5. Снимки ПЭМВР микроструктуры образца $\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (а, б) и Фурье-обработка изображения 2а (в), иллюстрирующая наличие удвоения периода в направлениях плоскостей (100) и (101).

Таблица 3. Атомные отношения элементов в приповерхностном слое оксидов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; расчетные и по данным XPS

x	[Fe]/[La]		[Mn]/[La]		[Fe]/[Mn]		[O]/[La]	[Cl]/[La]	[Fe + Mn]/[La]
	расчет	XPS	расчет	XPS	расчет	XPS			
0.2	0.2	0.06	0.8	0.51	0.25	0.13	3.11	1.53	0.57
0.4	0.4	0.14	0.6	0.39	0.67	0.35	2.92	1.33	0.53
0.6	0.6	0.17	0.4	0.28	1.5	0.62	3.14	3.13	0.45
0.8	0.8	0.23	0.2	0.15	4	1.51	3.20	3.12	0.38

сительные концентрации (атомные соотношения) элементов в приповерхностном слое катализаторов, определенные на основании данных РФЭС, представлены в табл. 3. Значения энергий связи $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$ и $\text{O}1s$ приведены в табл. 4.

Поверхность изученных катализаторов обогащена катионами лантана, поскольку атомные соотношения $[\text{Fe}]/[\text{La}]$ и $[\text{Mn}]/[\text{La}]$ в приповерхностном слое ниже их стехиометрических соотношений в объеме оксидов. С возрастанием в образцах доли железа содержание катионов марганца на поверхности монотонно снижается, а катионов железа – повышается, однако, их атомное соотношение $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$ почти в 2 раза ниже стехиометрического, что свидетельствует об обеднении поверхности замещенных перовскитов катионами железа. Кроме того, с увеличением количества железа в замещенных образцах содержание лантана на поверхности растет, поскольку отношение $[\text{Fe} + \text{Mn}]/[\text{La}]$ уменьшается. Можно отметить также заметное повышение количества углерода на поверхности образцов состава $x = 0.6$ и $x = 0.8$, что может указывать на большее содержание остаточного углерода в перовскитах с высокой долей железа.

По данным РФЭС в исследованных катализаторах лантан находится в состоянии La^{3+} в составе перовскита и, частично, в составе карбоната лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$. Катионы железа присутствуют в состоянии Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении, а катионы марганца – в состоянии Mn^{3+} . Поскольку значения энергии связи для катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} близки, нельзя исключить наличие на поверхности катионов марганца в состоянии Mn^{4+} .

Таким образом, замещение катионов марганца на железо приводит к обеднению поверхности замещенных оксидов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ катионами $3d$, более выраженному для катионов железа, и обогащению поверхности катионами лантана, вероятно, в виде $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$.

Удельная поверхность образцов

Как следует из данных, представленных в табл. 1, наименьшей удельной поверхностью ($3.2 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризуется незамещенный образец манганита лантана. Замещение катионов марганца на железо в структуре перовскита способствует увеличению $S_{\text{уд}}$ до $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Феррит лантана имеет поверхность $6.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, все замещенные образцы имеют удельную поверхность более высокую, чем незамещенные.

Каталитическая активность в реакции окисления CO

На рис. 6 представлены зависимости конверсии CO от температуры для изученных катализаторов, а на рис. 7 – зависимости константы скорости от состава образцов при различных температурах испытаний. Конверсия CO и константы скорости реакции его окисления закономерно увеличиваются с повышением температуры испытаний. Константы скорости для крайних членов ряда выше, чем для промежуточных. Это свидетельствует о том, что все замещенные перов-

Таблица 4. Значения энергий связи $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$, $\text{La}3d_{5/2}$ и $\text{O}1s$ (эВ)

x	$\text{Mn}2p_{3/2}$	$\text{Fe}2p_{3/2}$	$\text{La}3d_{5/2}$	$\text{O}1s$
0.2	642.29	710.95	834.26	529.51
				531.27
				533.33
0.4	642.30	710.91	834.29	529.57
				531.56
				533.62
0.6	642.31	710.85	834.48	529.96
				532.15
				533.92
0.8	642.35	710.79	834.37	529.85
				532.07
				533.75

* Для калибровки шкалы энергий связи использована линия $\text{C}1s$ ($E_{\text{св}} = 284.80 \text{ эВ}$).

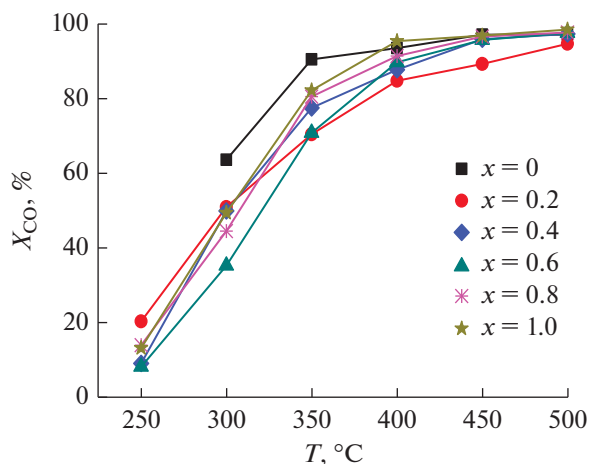


Рис. 6. Зависимость конверсии CO от температуры для образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

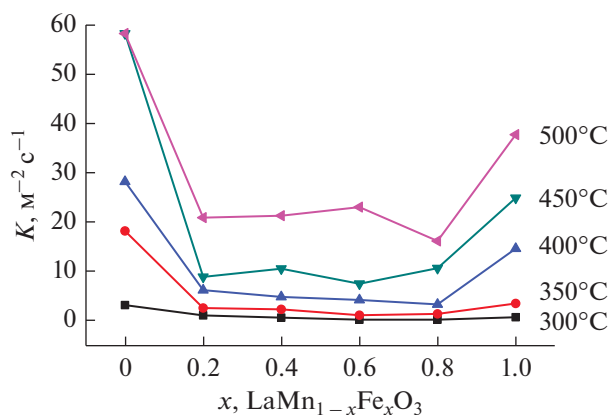


Рис. 7. Зависимость константы скорости окисления CO от состава образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при температурах 300–500°C.

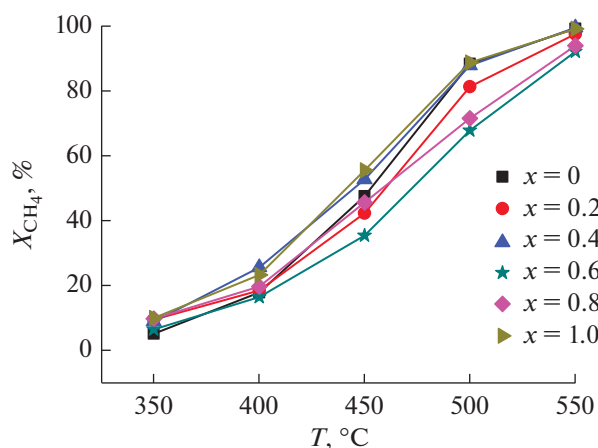


Рис. 8. Зависимость конверсии метана от температуры для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

скиты характеризуются меньшей активностью (рис. 7), чем незамещенные LaMnO_3 и LaFeO_3 .

Каталитическая активность в реакции окисления метана

На рис. 8 показаны зависимости степени конверсии метана от температуры для образцов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. С повышением температуры испытаний конверсия увеличивается, и для всех образцов уже при 600°C достигается полное превращение метана. Продуктами окисления являются только CO_2 и H_2O .

Самой высокой активностью при всех температурах испытаний обладают незамещенный феррит лантана ($x = 1$), а также замещенный манганит лантана с $x = 0.4$. Полученные данные свидетельствуют о том, что конверсия не является простой функцией от степени замещения, а также от величины удельной поверхности образцов. Так, образец со степенью замещения $x = 0.8$ с наибольшей удельной поверхностью не является самым активным.

На рис. 9 представлены зависимости скорости реакции окисления метана от температуры для исследуемых образцов. Видно, что скорость этой реакции (активность, нормированная на единицу поверхности), как и в случае реакции окисления CO, для всех замещенных перовскитов ниже, чем для незамещенных. При этом наиболее резкое снижение удельной каталитической активности наблюдается для образцов со степенью замещения $x = 0.6$ и 0.8 . Кроме того, эти образцы характеризуются и наименьшей стабильностью в реакционной среде. На рис. 10 представлены данные по конверсии метана при 500°C, полученные для образцов во время испытаний с подъемом T от 300 до 600°C (кривая 1) и при повторном измерении их активности после понижения температуры от 600 до 500°C (кривая 2). Результаты говорят о стабильной активности образцов со степенью замещения 0, 0.2 и 1. Активность же образцов с $x = 0.6$ и 0.8 снижается, что, по-видимому, связано с особенностями поверхностных свойств этих оксидов. Вероятно, наблюдаемое повышенное содержание лантана на поверхности и обеднение ее $3d$ -катионами является причиной как более низкой активности образцов с высокой степенью замещения, так и их дезактивации из-за склонности оксида лантана не только образовывать карбонаты, но и зауглероживаться. Не исключено также и возможное влияние на активность образцов формирующихся под действием реакционной среды на поверхности перовскитов структурно-упорядоченных областей, обусловленных упорядочением катионов марганца и железа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что каталитическая активность в реакциях окис-

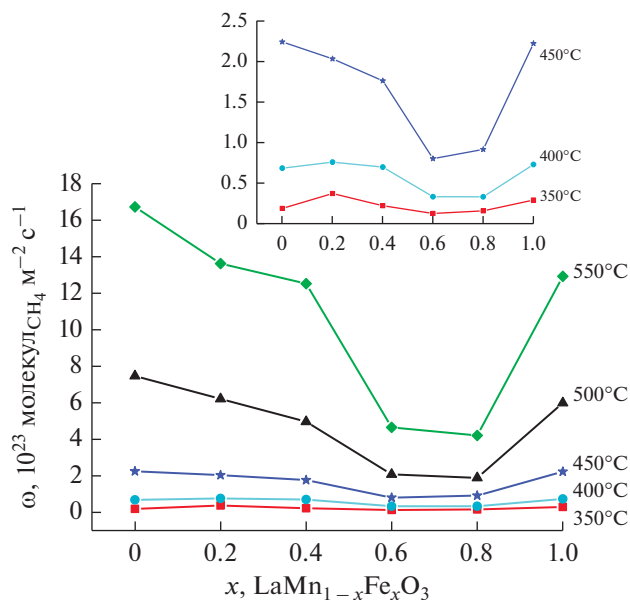


Рис. 9. Зависимость скорости реакции окисления метана от состава образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при температурах 350–550°C. На вставке показано, что при низких температурах зависимость имеет такой же вид, как и при высоких.

ления CO и метана, приготовленных методом Pechini, замещенных перовскитов ниже активности незамещенных, несмотря на их более высокую удельную поверхность. Возможно, прежде всего это связано с обогащением поверхности замещенных перовскитов соединениями лантана, способными взаимодействовать с образующимся в реакции CO_2 и формировать поверхностные карбонаты, блокирующие поверхность, а также зауглероживаться. Так, для образцов с $x = 0.6$ и 0.8 , продемонстрировавших наименьшую активность и стабильность в процессе окисления метана, отмечается максимальное в серии содержание лантана на поверхности и минимальное – $3d$ -катионов. Сделанные выводы согласуются с заключением авторов [9], которые объяснили более низкую активность в реакции окисления CO образцов, приготовленных осаждением, обогащением поверхности соединениями лантана. Отличие найденной в настоящей работе зависимости активности катализаторов от их состава в реакции окисления CO от аналогичной зависимости для образцов, синтезированных по цитратной методике в [9], возможно, обусловлено большим количеством органических соединений, используемых в методе Pechini (лимонная кислота и этилпентгликоль в отличие от цитратного метода, в котором этилпентгликоль не применяется). Это может приводить к появлению на поверхности карбонатов, блокирующих активные центры поверхности [16].

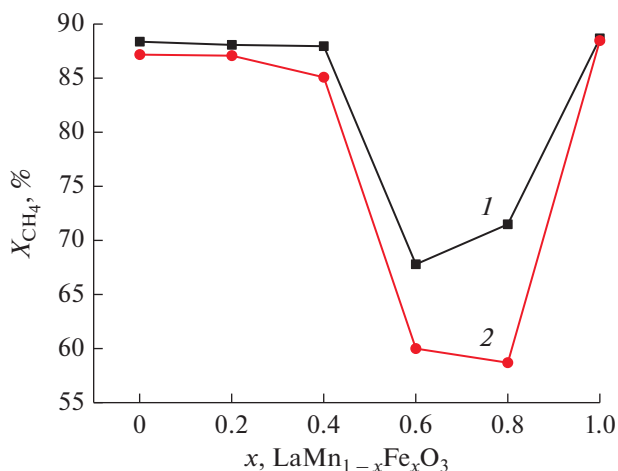


Рис. 10. Конверсия метана при 500°C в присутствии образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ во время испытаний с подъемом T от 300 до 600°C (1) и при повторном измерении их активности после понижения температуры от 600 до 500°C (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Pechini приготовлены образцы перовскитов серии $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-1$) и выполнены исследования их физико-химических свойств, а также каталитической активности в реакциях окисления метана и CO.

Показано, что образцы состава $x < 0.4$ являются орторомбическими перовскитами, а образцы с $x > 0.4$ – ромбоэдрическими. В образце со степенью замещения 0.4 присутствуют обе модификации, что свидетельствует о наличии в системе морфотропного фазового перехода в области $x = 0.4$.

Установлено, что все промежуточные образцы серии в реакциях окисления CO и метана менее активны, чем крайние члены ряда, несмотря на более высокую удельную поверхность. Это может быть связано с обогащением поверхности замещенных перовскитов соединениями лантана. Образцы с $x = 0.6$ и 0.8 характеризуются наименьшей активностью и стабильностью в каталитическом процессе окисления метана, что, возможно, обусловлено не только высоким содержанием лантана на их поверхности, но также и накоплением углерода в процессе окисления метана. Не исключено, что падению активности способствует и формирование на поверхности этих оксидов локально упорядоченных областей, снижающих концентрацию вакансий.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН при участии ЦКП НЦИК, проект АААА-А17-117041710090-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamazoe N., Teraoka J.* // Catal. Today. 1990. V. 8. P. 175.
2. *Tejuca L.J., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D.* // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
3. *Arakava T., Yoshida A., Shiokawa J.* // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 269.
4. *Zhong Z., Chen K., Ji Y., Yan Q.* // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 156. 29.
5. *Поповский В.В.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1190. (*Popovskii V.V.* // Kinetika i kataliz. 1972. V. 13. P. 1190.)
6. *Яковлева И.С., Исупова Л.А., Rogov В.А., Садыков В.А.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 2. С. 274. (*Yakovleva I.S., Isupova L.A., Rogov V.A., Sadykov V.A.* // Kinet. Catal. 2008. T. 49. № 2. P. 261.)
7. *Marchetti L., Forni L.* // Appl. Catal. B: Environ. 1998. V. 15. P. 179.
8. *Иванов Д.В., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Исупова Л.А.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 410. (*Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 3. P. 401.)
9. *Zheng S., Hua Q., Gu W., Liu B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 391. P. 7.
10. *Tarjomannejad A., Farzi A., Gomez M.J.I., Niaei A., Salari D., Albaladejo-Fuentes V.* // Catal. Lett. 2016. V. 146. P. 2330.
11. *Magalhaes F., Moura F.C.C., Ardisson J.D., Lago R.M.* // Mater. Res. 2008. V. 11. № 3. P. 307.
12. *Zheng J., Lou J., Zhao Z., Xu J., Jiang G.* // Catal. Today. 2012. V. 191. P. 146.
13. *Zhou Z., Pederson L.R., Cai Q., Jang J., Scarfino B.J., Kim M., Yelon W.B., James, W.J., Anderson H.U., Wang C.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. 08M918.
14. *Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Соловьева Л.П.* // Журн. структ. химии. 1996. Т. 37. № 2. С. 379. (*Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Soloviyova L.P.* // J. Struct. Chem. 1996. V. 37 № 2. P. 332).
15. *Исупова Л.А., Герасимов Е.Ю., Зайковский В.И., Цыбуля С.В.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 106. (*Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Zaikovskii V.I., Tsybulya S.V.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 1. P. 104.)
16. *Бельшева Д.Н., Синельщикова О.Ю., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Свиридов С.И., Тумаркин А.В., Злыгостов М.В., Уголков В.Л.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2364.

LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–1) Perovskites in Methane and CO Oxidation Reactions

L. A. Isupova¹, *, E. Yu. Gerasimov¹, and I. P. Prosvirin¹

¹*Borshkov Institute of catalysis SB RAS, Ave akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: isupova@catalysis.ru*

LaMn_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0–1) perovskites were prepared via Pechini route and investigated by X-ray, HRTEM, XPS, BET. Their catalytic activity was investigated in methane and CO oxidation reactions. According to X-ray analysis samples with x < 0.4 are orthorhombic and samples with x > 0.4 are rhombohedral. There are both modifications (orthorhombic and rhombohedral) in the sample with x = 0.4 due to morphotropic phase transformation at x ≈ 0.4. All substituted perovskites are characterized with higher specific surface area and with lower normalized catalytic activity in methane and CO oxidations as compared with unsubstituted ones due to surface enrichment with La compounds. Samples with x = 0.6 и 0.8 demonstrated the lowest activity and stability in methane oxidation probably due additional formation of carbon as well as locally ordered structure regions on the surface.

Keywords: Perovskites, LaMn_{1-x}Fe_xO₃, methane and CO oxidation