

УДК 544.472.3+544.478.01

НОВЫЙ СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ABO_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

© 2015 г. С. Н. Верещагин^{1,*}, Л. А. Соловьев¹, Е. В. Рабчевский¹, В. А. Дудников²,
С. Г. Овчинников², А. Г. Аншиц¹

¹ФГУ Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036, Россия

²ФГУ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036, Россия

*E-mail: snv@icct.ru

Поступила в редакцию 04.11.2014 г.

На примере соединений $Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$ ($0.5 < x < 0.9$) показана новая возможность изменения активности и селективности перовскитных катализаторов в реакции окислительного превращения метана. Установлено, что при одинаковом химическом составе разупорядочение ионов Sr^{2+}/Gd^{3+} по А-позициям кристаллической структуры приводит к значительному росту активности в реакции глубокого окисления CH_4 по сравнению с образцами с упорядоченным распределением катионов.

Ключевые слова: перовскит, кобальт, метан, глубокое окисление, окислительная конденсация.

DOI: 10.7868/S045388111504019X

Замещенные редкоземельные перовскиты общей формулы $Ln_xA_{1-x}BO_{3-\delta}$ (**Ln** – редкоземельный элемент (**РЗЭ**); **A** – Ca, Sr, Ba; **B** – Mn, Co, Fe, Ni; **δ** – индекс нестехиометричности по кислороду) являются перспективными системами, демонстрирующими необычные электрические, магнитные и оптические свойства [1]. Они проявляют значительную активность в различных каталитических реакциях, таких как глубокое и парциальное окисления углеводородов [2–4] и конверсия углеводородов до CO и H_2 [5]. Активно исследуется их применение для изготовления кислородпроводящих мембран реакторов [6–8] и использования в процессах электро-, фотокатализа и в топливных элементах [9, 10].

Активность перовскитов в вышеуказанных каталитических реакциях связана, в первую очередь, с особенностями структуры этих соединений.

В идеальной, неискаженной структуре перовскита более объемные катионы типа А окружены 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а меньшие по размеру катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации (рис. 1а). Широкие возможности варьирования природы катионов А и В и образование смешанных перовскитов $Ln_xA_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ и определяют разнообразие каталитических реакций, протекающих с участием этих систем.

Выделяют несколько факторов, определяющих уровень активности и селективности перовскитов в окислительных превращениях углеводородов:

- наличие кислородных вакансий [11];
- легкость удаления кислорода с поверхности или из решетки, прочность связей Ln–O и Co–O и способность к восстановлению [12, 13];

- структура электронных уровней вблизи уровня Ферми, заселенность и электронная конфигурация *d*-уровня переходного В-металла [14];

- заселенность σ^* -орбитали (e_g) и степень ковалентности связи переходного В-металла с кислородом [15];

- наличие микродоменной структуры, обусловленной морфотропным фазовым переходом, в приповерхностных слоях LaSrCoO-перовскитов [16].

Большинство исследователей считают, что каталитическая активность перовскитов $Ln_xA_{1-x}BO_{3-\delta}$ в реакциях с участием кислорода в первую очередь связана с природой катиона В и с возможностью гетеровалентного замещения в позиции А (например La^{3+} на Sr^{2+}). В результате замещения катиона А в определенных пределах изменяется валентное состояние катиона В и в кристаллической решетке возникают анионные вакансии, что позволяет тонко “подстраивать” активность перовскитов.

Вместе с тем, при образовании двойных перовскитов на основе редкоземельных и щелочноземельных металлов возможно различное распределение катионов Ln и А по позициям кристаллической решетки, которое зависит от соотношения радиусов ионов и условий термической обработки образцов. Так, известно [17], что для систем $Ln_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ равновесное распределение катионов по кристаллографическим позициям А-структуры может быть различным – от полностью разупорядоченного (случайного) распределения (для Ln = La–Nd) до упорядоченного, с образованием сверхструктуры для ионов, радиус которых меньше чем у Nd^{3+} (рис. 1б).

Теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае кобальтатов

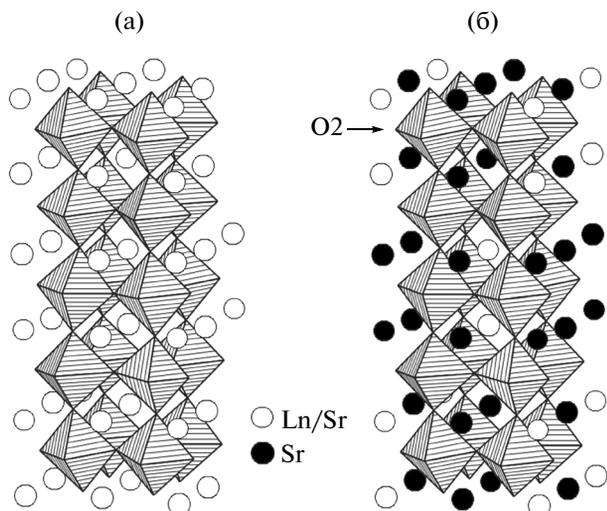


Рис. 1. Схематическое изображение (а) идеальной кубической и (б) упорядоченной по А-позициям структуры смешанного перовскита $\text{Ln}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) [17]. Светлые и темные кружки обозначают А-позиции, октаэдры соответствуют положению В-катионов. Ионы кислорода/анионные вакансии расположены в вершинах октаэдров, метка O2 указывает место преимущественной локализации кислородной вакансии в упорядоченной структуре.

упорядочение катионов в А-позиции, как правило, сопровождается упорядочением также и кислородных вакансий и изменением их подвижности [18], что может влиять на каталитическую активность этих соединений в реакциях с участием кислорода. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал о взаимосвязи природы катионов А и В с каталитическими свойствами перовскитов. Однако в литературе почти нет данных о влиянии характера распределения катионов в А-позиции кристаллической структуры на каталитическое поведение этих систем. Недавно было показано, что каталитическая активность монофазного соединения $\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-\delta}$ в реакции глубокого окисления метана оказалась существенно выше при разупорядоченном (случайном) распределении катионов Gd/Sr по сравнению с образцом с упорядоченным расположением катионов Gd^{3+} и Sr^{2+} в А-позиции [19].

Цель работы заключалась в изучении влияния распределения каталитически инертных катионов в двойных перовскитах на их каталитическую активность. Это позволило улучшить существующие и разработать новые материалы со структурой перовскита (катализаторы, химические сенсоры, кислородпроводящие мембраны).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы соединения состава $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.9$). Выбор этой системы обусловлен тем, что для соединений

$\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.67 \leq x \leq 0.9$, $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Yb}$) в литературе приводится методика синтеза и структура упорядоченного соединения [17], а кобальтаты РЗЭ — известные катализаторы окислительных превращений углеводородов.

Синтез $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ проводили по традиционной керамической технологии многократным повторением циклов перетираание—прокаливание при 1200°C (12 ч на воздухе) исходной шихты и полученного после прокаливания продукта до получения монофазного образца. Далее образцы подвергали двум различным обработкам:

1. Образец медленно остужали (отжигали) на воздухе от 1200 до 800°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при 500°C для стабилизации содержания кислорода. Такая обработка приводила к образованию *отожженного* образца.

2. Образец быстро охлаждали (закаляли) на воздухе от 1200 до 800°C со скоростью около $30^\circ\text{C}/\text{сек}$ и выдерживали при 500°C для стабилизации содержания кислорода. Такая обработка приводила к образованию *закаленного* образца.

Соответственно, далее по тексту образцы, подвергнутые обработке 1, обозначаются как **y-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-delta}**, а подвергнутые обработке 2 — как **p-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-delta}**.

Для каталитических исследований полученную керамику дробили на фракцию $0.1-0.16$ мм. Удельная поверхность образцов, рассчитанная из данных по низкотемпературной адсорбции азота (метод многоточечной БЭТ) составляла $0.07-0.1$ м²/г.

Каталитические свойства исследовали в полуавтоматической проточной микрокаталитической установке с неподвижным слоем катализатора в кварцевом реакторе, навеска катализатора 100 мг. Анализ составов исходной смеси и продуктов превращения проводили с использованием многоколоночного хроматографа Agilent 7890A (“Agilent Technologies”, США). Все образцы были изучены в реакции окислительного превращения метана в смеси (об. %) $(15-82) \text{CH}_4 - (5-30) \text{O}_2 - \text{He}$ (баланс) в температурном интервале $350-850^\circ\text{C}$. Скорости глубокого окисления рассчитывали для точек, в которых конверсия лимитирующего компонента не превышала 10% . Стабильность работы и стационарность состояния катализатора подтверждали совпадением кинетических кривых при прохождении температурного интервала при подъеме и снижении температуры.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра X’Pert PRO (“PANalytical”, Нидерланды, $\text{CoK}\alpha$), съемку производили в высокотемпературной камере НТК 1200N (“Anton Paar”, Австрия) в интервале углов $2\theta = 10-140$ град. Рентгеноструктурные данные получали с применением полнопрофильного анализа поликристаллических веществ методом минимизации производной разности [20].

Изучение образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термопрограммированного восстановления (ТПВ) водородом выполняли в приборе STA 449С ("NETZSCH", Германия), сочлененном с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403С. Исследования проводили в динамической атмосфере контролируемого состава (Ar, O₂-Ar и H₂-Ar) в платиновых тиглях с навеской 25–30 мг при скорости подъема температуры 10°С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и структура Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-δ}

Рентгенофазовый анализ закаленных и отожженных образцов Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-δ} (0.5 ≤ x ≤ 0.9) показал, что все катализаторы представляют собой монофазную керамику, для которой наблюдается сходное влияние температуры и типа термической обработки на фазовое состояние вне зависимости от содержания стронция.

При температуре 1200°С для всех концентраций стронция стабильна кубическая (*Pm-3m*) перовскитная фаза (рис. 2, кривая 1) с равномерным распределением ионов Sr²⁺/Gd³⁺ и анионных вакансий в соответствующих позициях кристаллической решетки (рис. 1а).

Закаливание от 1200 до 500°С приводило к сохранению кубической формы (*Pm-3m*), и для образцов с x = 0.8 и 0.9 образовавшаяся метастабильная фаза не изменялась вплоть до комнатных температур (рис. 2, кривая 2). Для закаленного образца с x = 0.5 при температурах ниже ~500°С наблюдался ряд фазовых переходов с понижением симметрии. Рентгеноструктурный анализ показал, что высокотемпературная и закаленные формы р-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-δ} представляют собой кубический, разупорядоченный нестехиометрический перовскит, в структуре которого все позиции А равноценны, а атомы Sr/Gd распределены по ним случайно (статистически). Все позиции кислорода также эквивалентны, тогда как анионные вакансии распределены случайно. Образовавшиеся метастабильные фазы сохранялись неизменными до 850°С в присутствии кислорода в концентрациях 2–20 об. %.

Для отожженных образцов характерна более сложная картина. Вид кривых ДСК при медленном охлаждении катализаторов с x = 0.9 и 0.8 указывает на протекание обратимого экзотермического процесса. На рентгенограммах отожженных образцов появились дополнительные сверхструктурные рефлексы (рис. 2, кривые 3, 4). Нагрев образцов в смеси 20 об. % O₂-Ar сопровождался эндотермическим пиком на кривых ДСК (при 1174, 1113 и ~990°С для x = 0.5, 0.8 и 0.9, соответственно) и исчезновением сверхструктуры. На основании этого был сделан вывод, что в интервале 990–1170°С в системе Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-δ} происходит фазовый переход, заключающийся в перераспределении катионов Sr, Gd

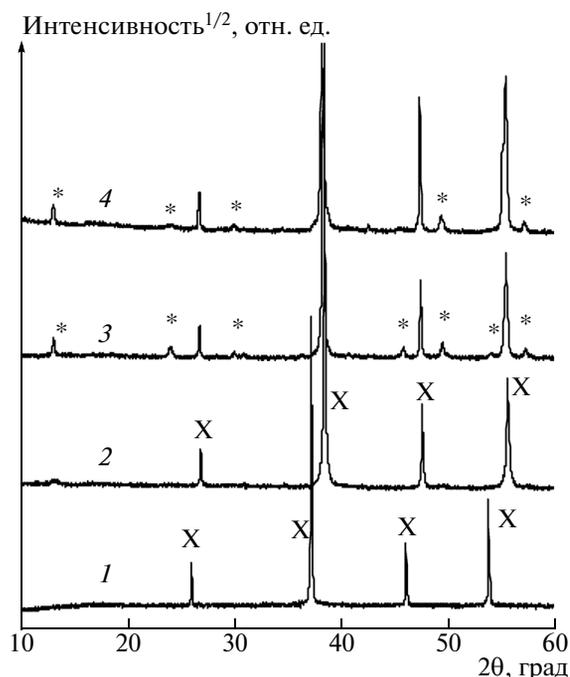


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: (1) Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-δ}, T_{ан} = 1200°С; (2) Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-δ}, закален, T_{ан} = 25°С; (3) Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-δ}, отожжен, T_{ан} = 25°С; (4) Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-δ}, отожжен, T_{ан} = 25°С. T_{ОН} – температура записи спектра, X – рефлексы структуры кубического перовскита, * – сверхструктурные рефлексы тетрагонального перовскита.

и анионных вакансий в материале, причем характер этого процесса зависит от содержания стронция.

Медленное остывание образца с x = 0.5 сопровождалось понижением симметрии решетки, проявляющимся в сложном *hkl*-зависимом уширении пиков рентгенограммы и появлении дополнительных сверхструктурных рефлексов. Дифрактограмма формирующегося при этом материала не описывается единой кристаллической решеткой, что указывает на возможное фазовое расслоение, вызванное неравномерным распределением атомов Sr и Gd в объеме материала.

Отжиг образца с x = 0.8 приводил к преобразованию высокотемпературной кубической перовскитной структуры с равномерным случайным распределением Sr и Gd в фазу с упорядочением позиций Gd, локализацией кислородных вакансий и формированием тетрагональной сверхрешетки (рис. 1б), описанной в работе [17].

При медленном охлаждении образца с x = 0.9 также формировалась новая тетрагональная фаза вследствие частичного упорядочения катионов Sr²⁺/Gd³⁺ и анионных вакансий, на что указывает появление дополнительных сверхструктурных рефлексов (рис. 2, кривая 4). Рентгеноструктурный анализ показал, что данная фаза отличается по симметрии и характеру упорядочения от её аналогов с x = 0.5 и 0.8.

Физико-химические и каталитические свойства упорядоченной (у) и разупорядоченной (р) форм катализаторов $Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$

Структура	x	δ	$n_{\text{сск}}$, мг/г	$T_{\text{перехода}}^*$, °C	$\ln k_{650}$	X_{850} , %	S_{850} , %
у	0.8	0.37	0.4	~990	3.09	44	14.8
	0.9	0.33	1.4	1113	3.19	58	12.2
р	0.8	0.29	6.2	—	4.69	91	8.0
	0.9	0.31	7.9	—	4.30	96	7.5

Примечание. δ — индекс нестехиометричности по кислороду; $n_{\text{сск}}$ — количество слабосвязанного кислорода с $T_{\text{дес}} < 320^\circ\text{C}$; k_{650} — константа скорости глубокого окисления ($10^8 \times \text{моль г}^{-1}\text{с}^{-1}$) при 560°C ; X_{850} и S_{850} — конверсия кислорода и селективность образования по C_2 -углеводородам соответственно при 850°C и составе реакционной смеси (об. %) $CH_4 : O_2 : He = 27 : 13 : 60$.

* Температура максимума скорости перехода в разупорядоченную кубическую структуру в смеси 20% O_2 –Ar по данным ДСК, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Таким образом, отличие закаленных и отожженных катализаторов заключается в различном характере распределения катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} и анионных вакансий в структуре перовскита. *Закаленные* образцы представляют собой разупорядоченные перовскиты со случайным распределением Sr^{2+}/Gd^{3+} и кислородных вакансий по соответствующим позициям кристаллической решетки, тогда как для *отожженных* образцов характерно в большей или меньшей степени упорядоченное распределение катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} по А-позициям структуры, которое сопровождается также упорядочением кислородных вакансий. Поскольку не удалось получить монофазный упорядоченный образец с $x = 0.5$, изучение влияния особенностей структуры на каталитические свойства проведено для составов с $x = 0.8$ и 0.9 .

Каталитические свойства $Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$

Каталитические эксперименты показали, что при температурах ниже 600 – 650°C протекает реакция глубокого окисления метана с образованием CO_2 . При $T > 700^\circ\text{C}$ становился заметен вклад реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) с образованием этана и этилена. При этом активность катализаторов с разупорядоченным распределением катионов в 2–5 раз превосходила активность систем с упорядоченным распределением Sr/Gd (таблица, рис. 3). Так, для образца у- $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ одинаковая степень превращения реагентов достигалась при более высоких температурах, по сравнению с р- $Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$, разница составляла около 150°C .

В связи с низкой величиной удельной поверхности катализаторов их общая активность (отнесенная на грамм) в реакции полного окисления была невелика, что, соответственно, выражалось в необходимости поддержания достаточно высоких температур. Однако, удельная активность, рассчитанная на 1 м^2 , была сопоставима с имеющимися в литературе данными по активности перовскитов РЗЭ в реакции окисления метана [22].

Согласно кинетическим данным, реакция глубокого окисления имеет первый порядок по метану и дробный переменный — по кислороду (в ин-

тервале парциальных давлений метана и кислорода 0.15 – 0.82 и 0.05 – 0.3 атм., соответственно). Зависимость скорости превращения метана от концентраций реагентов удовлетворительно описывается уравнением (1).

$$w_{CH_4} = kP_{CH_4}; \quad k = \frac{a\sqrt{P_{O_2}}}{1 + b\sqrt{P_{O_2}}}, \quad (1)$$

где w_{CH_4} и k — скорость и константа скорости превращения метана, соответственно; P_{O_2} и P_{CH_4} — парциальные давления кислорода и метана; a и b — константы уравнения.

Аррениусовские зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 3) свидетельствуют, что для всех образцов кажущиеся энергии активации реакции близки и составляют 100 – 110 кДж/моль. Активность образцов с разупорядоченной структурой превышала активность катализаторов с упорядоченной структурой при близких величинах кажущейся энергии активации, что указывает на неизменность механизма превращения для всех образцов.

Необходимо отметить, что наблюдаемые величины скорости окисления метана в присутствии всех исследованных катализаторов были стабильны во времени, кинетические кривые (и аррениусовские зависимости) воспроизводились при многократном изменении условий (температуры, концентраций реагентов). Это указывает на отсутствие перехода метастабильной кубической структуры в стабильную тетрагональную в условиях катализа при температурах ниже 700°C , по крайней мере, за период проведения каталитического эксперимента (несколько часов).

При 850°C высокая степень превращения лимитирующего компонента (кислорода), составлявшая 40 – 99% , и сложный гомогенно-гетерогенный характер реакции ОКМ существенно затрудняли проведение кинетического анализа. Однако общая активность образцов с разупорядоченной структурой также превышала активность образцов с упорядоченной структурой (таблица). Начальная селективность образования C_2 -углеводородов была выше в случае образцов с упорядоченной структурой. Скорее всего это происходило за счет их более

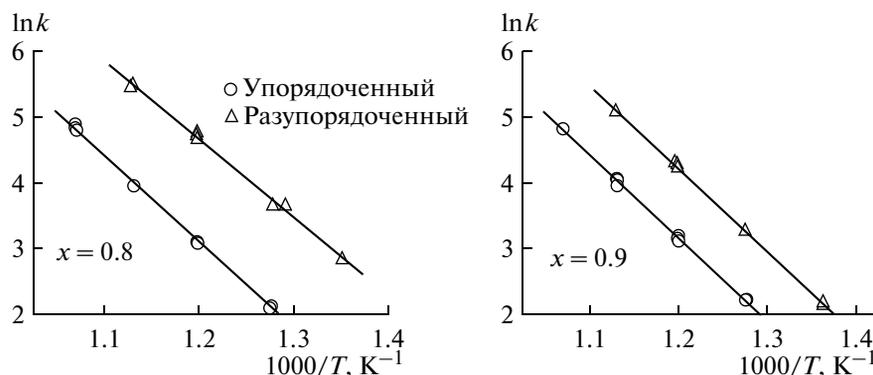


Рис. 3. Аррениусовские зависимости константы k реакции глубокого окисления метана для упорядоченных и разупорядоченных перовскитов $Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$. Состав реакционной смеси (об. %) $CH_4 : O_2 : He = 27 : 13 : 60$.

низкой активности в реакции глубокого окисления (таблица).

При высоких температурах стабильность работы образца $y-Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ была низкой. Образец $p-Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-\delta}$ стабильно работал в течение 3 ч, при этом на рентгенограмме материала после катализа не появлялись сверхструктурные рефлексы. В отличие от него, селективность $y-Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ при 850°C довольно быстро снижалась, приближаясь через 3 ч работы к значению S_{850} для $p-Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ (см. таблицу). Возможной причиной этого может быть частичное разупорядочение катионов под воздействием реакционной среды при пониженном парциальном давлении кислорода, что согласуется с более низкой температурной стабильностью тетрагональной упорядоченной структуры $y-Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ (см. таблицу) и ослаблением интенсивности сверхструктурных рефлексов на рентгенограмме образца $y-Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{3-\delta}$ после проведения реакции окисления.

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при одинаковом брутто-составе кобальтаты стронция–гадолиния со статистическим (случайным) распределением атомов Sr/Gd по А-позициям кристаллической структуры перовскита проявляют более высокую активность в реакции окисления метана.

Известно, что одним из важнейших факторов, которые определяют активность перовскитных катализаторов, содержащих РЗЭ, является подвижность кислорода каркаса. Предполагается, что регенерация каталитического центра происходит за счет подвижного кислорода решетки при его диффузии из глубины кристалла [4]. Так, в работе [21] было показано, что именно подвижность ионов кислорода в структуре обеспечивает окисление метана на $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$. Способность фазы $LaFeO_{3-\delta}$ к глубокому окислению метана связывают с наличием в ней кислородных вакансий и их способностью сорбировать значительные количества кислорода [22]. Активность системы $La_{1-x}Nd_xCoO_3$ при

окислении CH_4 также коррелирует с количеством подвижного сорбированного кислорода [23].

Можно предположить, что изменение каталитической активности, происходящее при упорядочении/разупорядочении каталитически неактивных катионов Sr/Gd в исследуемой системе, связано с изменениями энергетических характеристик и подвижности кислорода каркаса. На такую возможность указывают результаты теоретических расчетов зависимости подвижности кислорода в каркасе соединения $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{2.5}$ от характера распределения ионов Ba^{2+}/Sr^{2+} : структуры с упорядоченным расположением катионов характеризовались более низкими величинами коэффициента диффузии кислорода [18], причем процесс упорядочения катионов сопровождался также упорядочением кислородных вакансий.

Приведенные на рис. 4 кривые ТПВ для катализаторов с упорядоченным и разупорядоченным распределением Sr/Gd подтверждают справедливость сделанного предположения. В образцах $p-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$ присутствует низкотемпературная слабосвязанная форма кислорода, концентрация которой мала для систем $y-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$, причем количество этой формы коррелирует с активностью образцов в глубоком окислении метана и селективностью в реакции ОКМ (таблица). На более высокое содержание кислорода в образцах $p-Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$ указывает также величина индекса δ (нестехиометричности по кислороду), которая закономерно ниже для метастабильных разупорядоченных по А-позиции систем (таблица).

Таким образом, каталитические свойства системы $Sr_xGd_{1-x}CoO_{3-\delta}$ в реакции глубокого окисления метана и ОКМ существенно зависят от характера упорядочения катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} в А-позиции структуры перовскита. Для реакции глубокого окисления метана предпочтительнее оказываются системы с разупорядоченным распределением катионов Sr^{2+}/Gd^{3+} и кислородных вакансий. Системы с локализованными кислородными вакансиями и упорядоченным расположением катионов

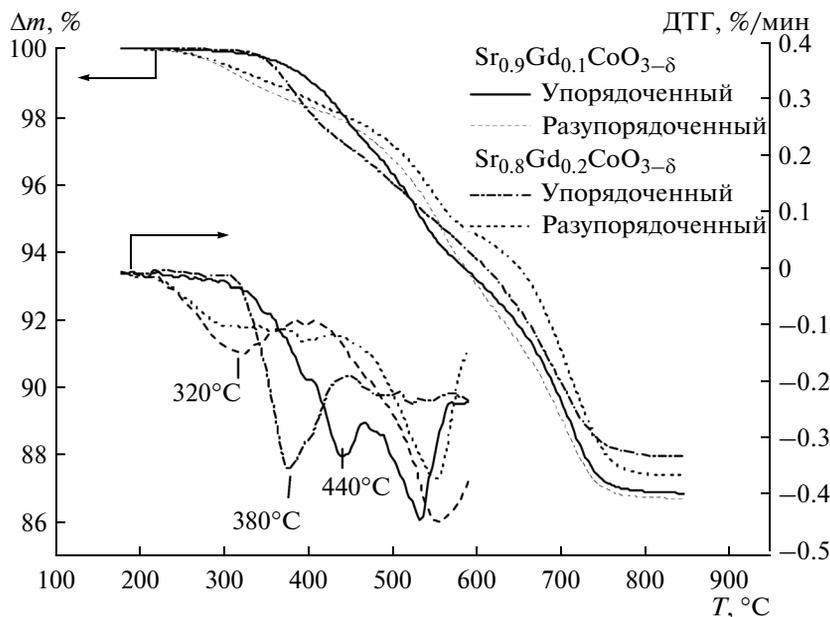


Рис. 4. ТГ- и ДТГ-кривые температурно-программированного восстановления катализаторов $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ в упорядоченной и разупорядоченной формах в смеси 5 об. % $\text{H}_2\text{-Ar}$, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

$\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ обеспечивают более высокую селективность образования C_2 -продуктов в реакции ОКМ.

Полученные экспериментальные данные о структуре и каталитической активности монофазных смешанных кобальтатов гадолиния–стронция со структурой перовскита демонстрируют новый, не использованный ранее способ регулирования окислительной активности катализаторов путем изменения характера распределения каталитически инертных ионов по кристаллографическим А-позициям. Выявленные закономерности скорее всего имеют общий характер, не ограничиваются Sr–Gd-кобальтатами и могут быть использованы для совершенствования существующих и разработки новых материалов со структурой перовскита, таких как катализаторы процессов с участием кислорода, кислородпроводящих мембран и химических сенсоров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичном финансировании из средств гранта Президента России по поддержке ведущих научных школ НШ-2886.2014.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ivanova N.V., Ovchinnikov S.G., Korshunov M.M., Eremin I.M., Kazak N.V. // Phys.-Usp. 2009. V. 52. P. 789.
- Falcon H., Barbero J.A., Alonso J.A., Martinez-Lope M.J., Fierro J.L.G. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 2325.
- Yamazoe N., Teraoka Y. // Catal. Today. 1990. V. 8. P. 175.
- Pena M.A., Fierro J.L.G. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1981.
- Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 7162.
- Bhatia S., Thien Ch. Y., Mohamed A.R. // Chem. Eng. J. 2009. V. 148. P. 525.
- Olivier L., Haag S., Mirodatos C., van Veen A.C. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 34.
- Tan X., Pang Z., Gu Z., Liu S. // J. Membr. Sci. 2007. V. 302. P. 109.
- Jun L., Ling Z., Guanzhong L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 641.
- Tao S.W., Irvine J.T.S. Metal Oxides: Chemistry and Application / Ed. Fierro J.L.G. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 739.
- Falcón H., Martínez-Lope M.J., Alonso J.A., Fierro J.L.G. // Appl. Catal. B. Environ. 2000. V. 26. P. 131.
- Jiang A., Peng Y., Zhou Q., Gao P., Yuan H., Deng J. // Catal. Lett. 1989. V. 3. P. 235.
- Futai M., Yonghua C., Louhui. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 31. P. 47.
- Tejuca L.G., Fierro J.L.G., Tascón J.M.D. // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 237.
- Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N., Nakanishi H., Goodenough J.B., Shao-Horn Y. // Nature Chemistry. 2011. V. 3. P. 546.
- Isupova L.A., Alikina G.M., Tsybulya S.V., Boldyreva N.N., Kryukova G.N., Yakovleva I. S., Isupov V.P., Sadykov V.A. // J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 559.
- James M., Cassidy D., Goossens D.J., Withers R.L. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1886.
- Shiiba H., Bishop C.L., Rushton M.J.D., Nakayama M., Nogami M., Kilner J.A., Grimes R.W. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 10345.
- Vereshchagin S.N., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V., Dudnikov V.A., Ovchinnikov S.G., Anshits A.G. // Chem. Commun. V. 50. P. 6112.
- Solovyov L.A. // J. Appl. Cryst. 2004. V. 37. P. 743.
- Borovskikh L., Mazo G., Kemnitz E. // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 409.
- Belessi V.C., Ladavos A.K., Pomonis P.J. // Appl. Catal. B. 2001. V. 31. P. 183.
- Taguchi H., Matsuoka S., Kato M., Hirota K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5732.