

УДК 541.128; 54.057

Механохимический метод синтеза перовскитных катализаторов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ для окислительных каталитических процессов

Л. А. ИСУПОВА, И. С. ЯКОВЛЕВА, С. В. ЦЫБУЛЯ, Г. Н. КРЮКОВА, Н. Н. БОЛДЫРЕВА, Г. М. АЛИКИНА, В. А. РОГОВ, А. А. ВЛАСОВ, В. А. САДЫКОВ

Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

Аннотация

С использованием методов РФА, БЭТ, ВИМС, ДР, ТПВ и ЭМ высокого разрешения выполнено исследование влияния времени механической обработки (МО) простых оксидов (La_2O_3 , CaO , Fe_2O_3) и температуры последующего прокаливания на фазовый состав, реальную структуру и каталитические свойства в реакции окисления СО замещенных перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что фазовый состав и микроструктура образцов, приготовленных механохимическим методом, существенно отличаются от таковых для образцов керамической серии: в механохимической серии отсутствуют фаза Гринье $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ и микрогетерогенный твердый раствор $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$. Независимо от времени МО образцы составов $0 < x < 1$ являются двухфазными и состоят из фаз перовскита и браунмиллерита. Особенностью микроструктуры образцов механохимических серий ($T_n < 1100$ °С) является разупорядоченный характер стыковки микроблоков (областей) этих фаз. Увеличение температуры прокаливания и времени МО не приводят к росту количества трехкомпонентных оксидов и содержания в них кальция. Выказано предположение, что наблюдаемая при керамическом синтезе микроструктура образцов обусловлена распадом при охлаждении высокотемпературного (1100 °С) гомогенного раствора, в то время как при механохимическом синтезе за короткое время термообработки такой раствор не образуется. Обнаружена корреляция между максимальной плотностью межфазных и межблочных границ, наличием слабосвязанного кислорода и удельной каталитической активностью образцов в реакции окисления СО.

ВВЕДЕНИЕ

Перовскиты являются альтернативой катализаторам на основе благородных металлов в ряде высокотемпературных каталитических процессов глубокого окисления (сжигание метана, окисление аммиака в оксиды азота, уничтожение токсичных отходов), поскольку они более стабильны в условиях реакционной среды и сравнительно недороги [1–3]. Одна из наиболее активных для указанного класса реакций – перовскитная система $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ [4].

Традиционные методы синтеза перовскитов – соосаждение и керамический способ – обладают рядом недостатков: значительное количество водных стоков в первом случае, высокие температуры (>1000 °С) и длитель-

ные времена прокаливания во втором. Ранее было показано [5], что для синтеза перовскитов перспективно применение метода механохимической обработки, поскольку снижаются энергоемкость синтеза, количество отходов и, с другой стороны, появляется возможность получения перовскитов с развитой удельной поверхностью. Однако данные по механохимическому синтезу системы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ в литературе отсутствуют.

Имеющиеся данные [6–12] по перовскитам, полученным керамическим способом, противоречивы. С одной стороны, согласно результатам [6, 7], в системе образуется гомогенный твердый раствор кальция в перовските вплоть до содержания кальция $x \sim 0.5$. С другой стороны, в работе [8] было выдвинуто предположение о существовании гомоло-

гического ряда вакансионно-упорядоченных фаз $A_nB_nO_{3n-1}$ ($A = \text{La}, \text{Ca}$; $B = \text{Fe}$) между перовскитом ($n = 3$) и браунмиллеритом ($n = 2$) и обнаружено новое соединение $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ – член ряда с $n = 3$. В работах [8–12] обнаружено сложное морфологическое устройство образцов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$, в значительной степени определяющееся условиями их приготовления.

Согласно полученным нами [13] данным, в образцах керамической серии обнаружены три фазы: перовскит LaFeO_3 , фаза Гринье $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ и браунмиллерит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Выявлено сложное морфологическое устройство образцов: в области составов $0.17 < x < 0.67$ образцы образованы когерентным сращиванием фаз перовскита и Гринье, а при $0.67 < x < 1.0$ – фаз Гринье и браунмиллерита. Для среднего состава ($x = 0.5$) размер слоев фаз составляет $\sim 40 \text{ \AA}$, что позволило отнести его к микрогетерогенным твердым растворам [14]. Было также обнаружено, что каталитическая активность данного образца в реакции окисления СО максимальна в данном ряду.

Поскольку механохимический метод позволяет синтезировать перовскиты при более низких температурах и меньшем времени прокаливания по сравнению с керамическим способом, можно было ожидать, что в этих условиях процессы упорядочения кислородных вакансий могут быть затруднены, что, возможно, позволит расширить область образования гомогенных твердых растворов или даже получить непрерывный ряд твердых растворов кальция в структуре феррита лантана.

Изучение возможности синтеза гомогенных твердых растворов в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ с использованием механохимической обработки, анализ их реальной структуры и оценка каталитической активности в модельной реакции окисления оксида углерода – задачи настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) проводили прокаливанием предварительно механически активированной смеси исходных оксидов, взятых в соответ-

ствующих соотношениях, при 700, 900 или 1100 °С в течение 4 ч. Механическую обработку (МО) проводили в шаровой центробежно-планетарной мельнице АПФ-5 при ускорении $\sim 40g$. Время МО варьировали от 3 до 10 мин, соотношение массы активируемого порошка и массы шаров составляло 1:10. В качестве исходных реагентов использовали La_2O_3 , полученный из $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.) прокаливанием при 500 °С в течение 4–5 ч, Fe_2O_3 (х.ч.) и CaO (х.ч.). Керамический синтез описан в [13].

Рентгеновский анализ фазового состава (РФА) проводили на дифрактометре URD-63 с использованием CuK_α -излучения. Обзорные рентгенограммы записывались на диаграммную ленту со скоростью 1 град/мин в интервале углов $2\varphi = 5\text{--}70^\circ$. Для уточнения фазового состава (фазы, содержащиеся в небольшом количестве; слабые сверхструктурные рефлексы) рентгенограммы сканировались с шагом 0.02° по 2φ и временем накопления 30 с в каждой точке.

Фазовый и стехиометрический состав фаз определяли методом дифференцирующего фазового растворения (ДФ), основанным на разделении областей растворимости различных фаз при варьировании условий растворения – температуры (20–90 °С) и кислотности раствора (1–10 М HCl) [15]. Анализ компонентов раствора проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Фотометрирование проводили на приборе VAIRD (Нидерланды). Относительная ошибка экспериментов не превышала 20 %.

Микроструктуру образцов определяли по данным электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМ) на приборе JEM-100X с разрешением 3 \AA .

Исследование образцов методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) было выполнено на проточной установке с детектором по теплопроводности для фракции образцов 0.25–0.5 мм. Перед восстановлением образцы были подвергнуты тренировке в O_2 в течение 0.5 ч при 500 °С и охлаждены до комнатной температуры в O_2 . Навеска образца составляла 50 мг, скорость подачи восстановительной смеси (10 % H_2 в Ar) – $40 \text{ см}^3/\text{мин}$. Образцы нагревали до 900 °С

со скоростью 10 °С/мин. Ошибка определения компонентов смеси не превышала 20 %.

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона при 300 °С, каталитическую активность – в модельной реакции окисления СО при температурах 400, 450 и 500 °С в реакторе проточно-циркуляционного типа с хроматографическим методом анализа для фракций катализаторов 0.5–1 и 1–2 мм. Навеска образца составляла 1 г, скорость циркуляции – 1200 л/ч, скорость подачи реакционной смеси (1 % СО + 1 % О₂ в Не) – 10 л/ч. Скорость реакции рассчитывали по формуле w (молекул СО/(м²×с)) = $[x/(1-x)](7.47 \times 10^{17}/S_{уд})$, где x – степень конверсии СО. Ошибка хроматографического определения компонентов газовой смеси не превышала 20 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав образцов $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-0.5x}$

Установлено, что одним из главных факторов, определяющих фазовый состав и микроструктуру образцов, является температура их прокаливания. Ниже приведены данные по влиянию температуры прокаливания

на состав образцов, полученных после механической обработки исходных оксидов в течение 3 мин.

Рентгенограммы образцов, прокаленных при 700 °С, содержат уширенные рефлексы перовскита и в значительных количествах, сравнимых с количеством продукта, рефлексы исходных оксидов. Однако данные ДР показывают (табл. 1), что это справедливо лишь для крайних составов ($x = 0$, $x = 1$), а промежуточные образцы являются многофазными системами, состоящими из двухкомпонентных оксидных фаз $LaFeO_x$, $CaFeO_y$ и исходных оксидов. Из вида стехиограмм ДР следует, что, по всей видимости, частицы продукта состоят из конгломерата фаз $La-Fe-O$ и $Ca-Fe-O$, причем поверхность частиц обогащена оксидной фазой $Ca-Fe-O$, далее идет слой фазы $La-Ca-Fe-O$ с уменьшающимся содержанием кальция по глубине. Таким образом, для промежуточных составов показано, что после прокаливания при 700 °С образуются только двухкомпонентные перовскиты ($LaFeO_3$ и $CaFeO_y$), для получения трехкомпонентных систем данная температура недостаточна.

По данным ДР и РФА (включая сканирование в области малых углов), образцы крайних составов ($x = 0$, $x = 1$), прокаленные при

ТАБЛИЦА 1

Результаты фазового анализа образцов $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-0.5x}$ (3 мин МО, температура прокаливания 700 °С, 4 ч)

Образец* ($S_{уд}$, м ² /г)	La:Ca:Fe**	Фазовый состав (по данным РФА)	Фазовый состав (по данным ДР), %
$LaFeO_3$ (3.5)	La_1Fe_1	$LaFeO_3$ Fe_2O_3 La_2O_3	La_1Fe_1 – 51.0 Fe – 3.0 La – 46.0
$La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{2.8}$ (4.4)	$La_{0.60}Ca_{0.40}Fe_1$	Fe_2O_3 , CaO	–
$La_{0.4}Ca_{0.6}FeO_{2.7}$ (4.6)	$La_{0.44}Ca_{0.40}Fe_1$	Fe_2O_3 CaO	$La_{1.3}Ca_{1.0}Fe_{0.2}$ – 52.0 Fe – 34.0 La – 7.0 Ca – 6.0
$La_{0.2}Ca_{0.8}FeO_{2.6}$ (3.3)	$La_{0.10}Ca_{0.63}Fe_1$	Fe_2O_3 CaO	$La_{0.19}Ca_{1.0}Fe_{0.17}$ – 34.0 Fe – 54.0 La – 3.0 Ca – 7.0
$Ca_2Fe_2O_5$ (3.8)	Ca_1Fe_1	$Ca_2Fe_2O_5$	CaFe – 69.4 Fe – 16.5 Ca – 14.0

*Здесь и в табл. 2–5 указан формульный состав образцов.

**Здесь и в табл. 2–5 стехиометрическое соотношение катионов в образце приводится по данным химического анализа при полном его растворении.

ТАБЛИЦА 2

Результаты фазового анализа образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ (3 мин МО, температура прокаливания 900 °С, 4 ч)

Образец* ($S_{уд}$, м ² /г)	La:Ca:Fe	Фазовый состав (по данным РФА)	Фазовый состав (по данным ДР), %
LaFeO_3 (1.7)	La_1Fe_1	LaFeO_3 Fe_2O_3 La_2O_3	La_1Fe_1 – 93.6 Fe – 0.8 La – 7.5
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ (4.4)	$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.19}\text{Fe}_1$	LaFeO_3	$\text{La}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_1$ – 85.8 Ca_1Fe_1 – 5.8 Fe – 0.3 La – 2.3 Ca – 0.5
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (4.5)	$\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.39}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (следы)	$\text{La}_{0.88}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_1$ – 64.4 Ca_1Fe_1 – 27.4 Fe – 0.6 La – 0.4 Ca – 1.4
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{2.7}$ (5.1)	$\text{La}_{0.49}\text{Ca}_{0.47}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{La}_{0.88}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_1$ – 67.1 Ca_1Fe_1 – 30.0 Fe – 0.7 La – 0.7 Ca – 1.2
$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{FeO}_{2.6}$ (4.4)	$\text{La}_{0.20}\text{Ca}_{0.74}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.34}\text{Fe}_1$ – 60.1 Ca_1Fe_1 – 38.0 Fe – 1.6 Ca – 0.2
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (1.1)	Ca_1Fe_1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Ca_1Fe_1 – 96.0 Fe – 1.1 Ca – 2.8

*См. сноски к табл. 1.

900 °С, являются практически однофазными системами, состоящими из перовскита и браунмиллерита соответственно; при этом содержание продукта составляет ~ 93–96 % (табл. 2), что соответствует керамическому синтезу [13]. Образцы промежуточных составов, по данным РФА, состоят из перовскита (образцы с $x < 0.5$), перовскита и браунмиллерита (образцы с $x > 0.5$). Однако данные ДР свидетельствуют о присутствии в образцах с $x < 0.5$ фазы со стехиометрией $\text{Ca} : \text{Fe} = 1 : 1$. Этот факт может указывать на то, что в области меньшего содержания кальция оксидная фаза CaFeO_y является рентгеноаморфной или окристаллизована в перовскитоподобной структуре. Кроме того, на основании характера растворения фаз в стехиограммах ДР высказано предположение, что данная фаза находится в виде слоя

на поверхности частиц перовскита. Высказанное предположение подтверждается данными вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [16], свидетельствующими об обогащении поверхности катионами кальция и обеднении катионами лантана. Таким образом, из данных ДР и РФА следует, что повышение температуры прокаливания до 900 °С приводит к увеличению суммарного количества продуктов взаимодействия до 90 % и к формированию трехкомпонентных систем. При этом с увеличением содержания кальция в исходной смеси содержание кальция в твердом растворе увеличивалось до $x = 0.4$ (здесь и далее – в молярных долях на формульную единицу $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$) (см. табл. 2).

Прокаливание образцов при 1100 °С приводит к практически полному исчезновению

ТАБЛИЦА 3

Результаты фазового анализа образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ (3 мин МО, температура прокаливания 1100 °С, 4 ч)

Образец* ($S_{уд}$, м ² /г)	La:Ca:Fe	Фазовый состав (по данным РФА)	Фазовый состав (по данным ДР), %
LaFeO_3 (1.0)	La_1Fe_1	LaFeO_3	La_1Fe_1 – 94.0 Fe – 0.5
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ (3.3)	$\text{La}_{0.78}\text{Ca}_{0.23}\text{Fe}_1$	La_2O_3 LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (следы)	La – 5.5 La_1Fe_1 (0.15 % Ca) – 73.0 Ca_1Fe_1 – 19.7 Fe – 0.9 La – 4.0 Ca – 2.5
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (2.6)	$\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.37}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	La_1Fe_1 (0.3 % Ca) – 74.0 Ca_1Fe_1 – 24.0 Fe – 0.3 La – 1.1 Ca – 0.7
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{2.7}$ (0.9)	$\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.48}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_1$ – 59.6 Ca_1Fe_1 – 39.0 Fe_2O_3 – 0.4 La_2O_3 – 0.3 CaO – 0.7
$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{FeO}_{2.6}$ (1.2)	$\text{La}_{0.20}\text{Ca}_{0.74}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.25}\text{Fe}_1$ – 44.4 Ca_1Fe_1 – 52.1 Fe_2O_3 – 1.5
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (0.5)	Ca_1Fe_1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Ca_1Fe_1 – 96.6, CaO – 3.2

*См. сноски к табл. 1.

фаз исходных оксидов (менее 5 %) и совершенствованию структуры продуктов – перовскита и браунмиллерита (в сумме до 95 %), т. е. принципиальные изменения фазового состава образцов по сравнению с образцами, прокаленными при 900 °С, отсутствуют (табл. 3). При этом происходит только перераспределение соотношения продуктов синтеза (перовскита и браунмиллерита), по данным ДР: содержание перовскита в образцах, прокаленных при 1100 °С, меньше, чем в образцах, прокаленных при 900 °С, а браунмиллерита, соответственно, больше (рис. 1). Таким образом, увеличение температуры прокаливания до 1100 °С не приводит к увеличению количества трехкомпонентного перовскита, и в смеси возрастает доля браунмиллерита. Во всех составах содержание кальция в перовските составляет $x \sim 0.2$ (см. табл. 3), т. е. происходит его уменьшение в образцах, прокаленных при 1100 °С, по сравнению с прока-

ленными при 900 °С. Полученные данные могут указывать на неустойчивость твердых растворов кальция в структуре перовскита с содержанием кальция $x > 0.2$, обнаруженных в образцах после прокаливания активированных оксидов при 900 °С.

Увеличение времени предварительной МО оксидов до 6 [16] и 10 мин не внесло принципиальных изменений в фазовый состав образцов. Имеющиеся различия касаются количественного соотношения фаз продуктов. Так, в образцах, прокаленных при 900 °С, увеличение времени механической обработки с 3 до 6 мин, по данным ДР, приводит к некоторому снижению количества фазы перовскита (рис. 2, а). Исключение составляет лишь средний состав с $x = 0.4$. Отметим, что при этом не происходит простое перераспределение продуктов в сторону увеличения количества браунмиллерита: доля браунмиллерита возрастает с увеличением времени активации

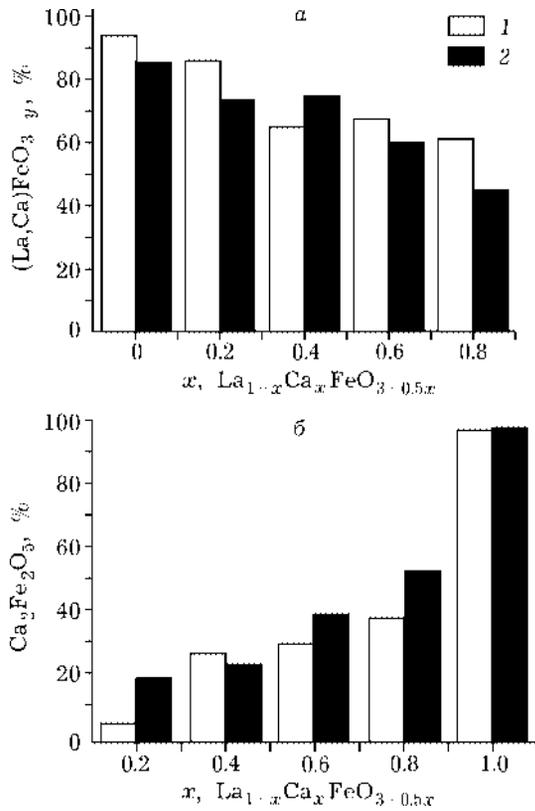


Рис. 1. Влияние температуры прокаливания на фазовый состав образцов после МО в течение 3 мин: а – перовскит, б – браунмиллерит; Т, °С: 900 (1), 1100 (2).

только для образцов с $x > 0.5$ (см. рис. 2, б). Общая сумма продуктов в образцах, активированных 6 мин, также меньше либо не превосходит суммы продуктов в образцах с 3-минутной обработкой (см. рис. 2, в). Те же закономерности сохраняются при дальнейшем увеличении времени активации до 10 мин (табл. 4). Только увеличение времени прокаливания образцов, активированных 10 мин, с 4 до 15 ч приводит к увеличению количества перовскита (табл. 5).

Увеличение времени активации образцов, прокаленных при 1100 °С, с 3 до 6 мин, по данным ДР, приводит к увеличению количества фазы перовскита и снижению количества браунмиллерита в образцах с $x < 0.5$ (рис. 3, а и б). В образцах с $x > 0.5$ изменения незначительны и находятся в пределах погрешности наблюдений. Те же тенденции сохраняются и при дальнейшем увеличении длительности МО до 10 мин (см. рис. 3, в). Таким образом, можно отметить, что с увеличением времени МО происходит перераспределение продуктов синтеза в образцах, прокаленных

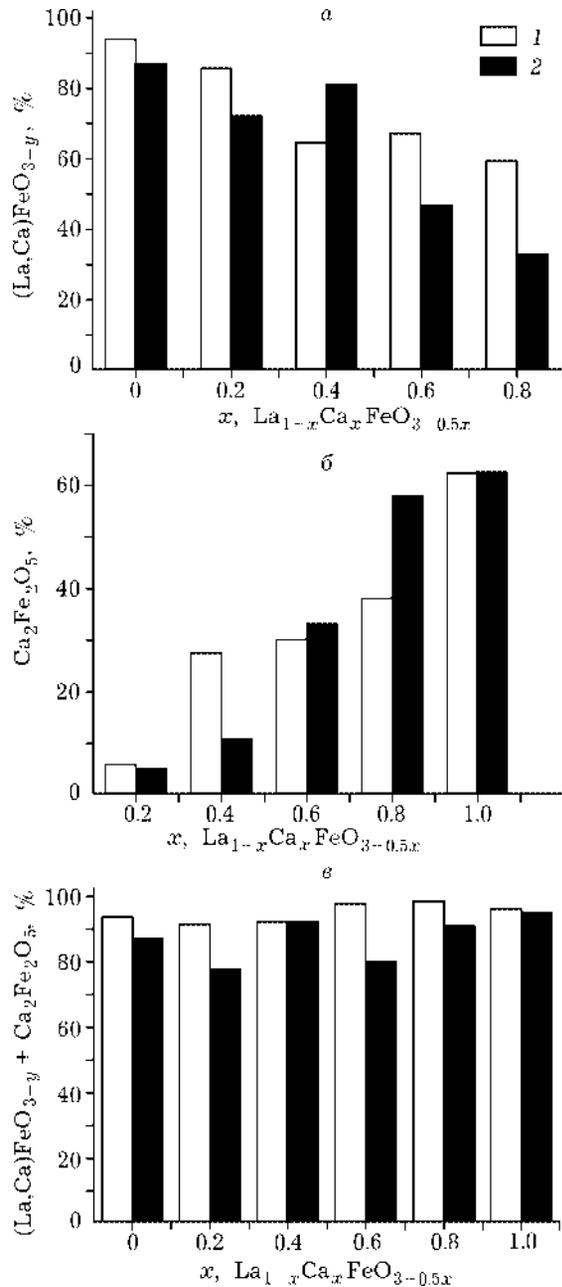


Рис. 2. Влияние времени активации на фазовый состав образцов, прокаленных при 900 °С в течение 4 ч: а – перовскит, б – браунмиллерит, в – суммарное содержание продуктов; время МО, мин: 3 (1), 6 (2).

при 1100 °С, в сторону увеличения количества перовскита и суммарного количества продуктов в области $x < 0.5$. Во всех составах содержание кальция в перовските составляет $x \sim 0.2-0.25$, т. е. происходит его уменьшение в образцах, прокаленных при 1100 °С, по сравнению с прокаленными при 900 °С.

Можно сделать заключение, что увеличение времени механической обработки нецеле-

ТАБЛИЦА 4

Результаты фазового анализа образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ (10 мин МО, температура прокаливания 700–1100 °С, 4 ч)

T, °C	Образец* ($S_{\text{уд}}$, м ² /г)	La:Ca:Fe	Фазовый состав (по данным РФА)	Фазовый состав (по данным ДР), %
700	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ (10)	$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 Fe_2O_3 La_2O_3	La_1Fe_1 – 33.4 Fe_2O_3 – 19.8 La_2O_3 – 41.9 Ca – 3.0 Ca_1Fe_1 – 19.0
	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (6.4)	$\text{La}_{0.62}\text{Ca}_{0.36}\text{Fe}_1$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$ Fe_2O_3 La_2O_3	La_1Fe_1 – 45.5 Fe_2O_3 – 21.1 La_2O_3 – 20.0 Ca_1Fe_1 – 7.7 Ca – 5.3
900	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ (5.7)	$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.19}\text{Fe}_1$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$ La_2O_3	La_1Fe_1 – 71.2 Ca_1Fe_1 – 3.6 Fe – 5.9 La – 17.3 Ca – 2.0
	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (5.4)	$\text{La}_{0.62}\text{Ca}_{0.36}\text{Fe}_1$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$ La_2O_3	La_1Fe_1 – 57.0 Ca_1Fe_1 – 7.8 Fe – 4.1 La – 25.1 Ca – 5.3
1100	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ (2.1)	$\text{La}_{0.80}\text{Ca}_{0.19}\text{Fe}_1$	LaFeO_3	La_1Fe_1 – 40.2 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_1$ – 55.9 La – 1.5 Ca – 1.3
	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$ (1.3)	$\text{La}_{0.61}\text{Ca}_{0.37}\text{Fe}_1$	$(\text{La,Ca})\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_1$ – 85.5 Fe_2O_3 – 1.6 La_2O_3 – 1.3 Ca_1Fe_1 – 11.2

*См. сноски к табл. 1.

ТАБЛИЦА 5

Результаты фазового анализа образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ (10 мин МО, температура прокаливания 900 °С, 15 ч)

Образец*	La:Ca:Fe	Фазовый состав (по данным РФА)	Фазовый состав (по данным ДР), %
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$	$\text{La}_{0.88}\text{Ca}_{0.18}\text{Fe}_1$	LaFeO_3	$\text{La}_1\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_1$ – 92.0 Ca_1Fe_1 – 5.2 La – 0.6 Ca – 2.2
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_1$	LaFeO_3	$\text{La}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{Fe}_1$ – 85.3 Ca_1Fe_1 – 11.0 Ca – 3.6
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{2.7}$	$\text{La}_{0.50}\text{Ca}_{0.45}\text{Fe}_1$	LaFeO_3	$\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}_1$ – 71.0 Ca_1Fe_1 – 23.0 Ca_1Fe_2 – 3.5 Ca – 1.8
$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{FeO}_{2.6}$	$\text{La}_{0.21}\text{Ca}_{0.73}\text{Fe}_1$	LaFeO_3 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	La_1Fe_1 – 28.9 Ca_1Fe_1 – 67.3 Ca – 3.1

*См. сноски к табл. 1.

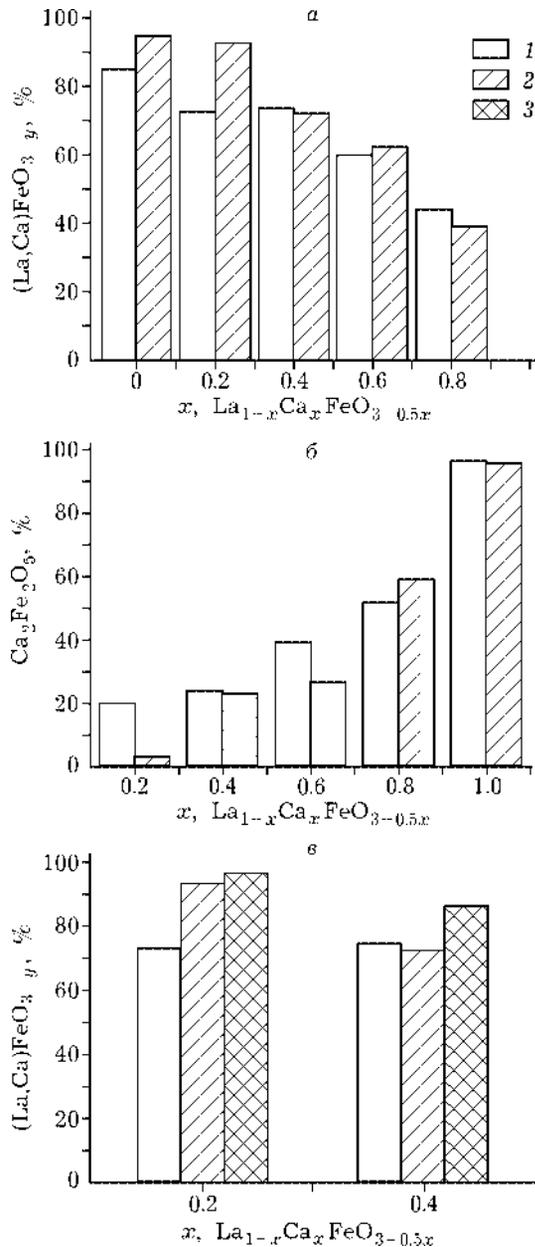


Рис. 3. Влияние времени активации на фазовый состав образцов, прокаленных при 1100 °С: а – перовскит, время МО, мин: 3 (1), 6 (2); б – браунмиллерит, время МО, мин: 3 (1), 6 (2); в – перовскит, время МО, мин: 3 (1), 6 (2), 10 (3).

сообразно для образцов ряда $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ с температурой прокаливания 900 °С и благоприятно для образцов с температурой прокаливания 1100 °С. Оптимальное время МО, с точки зрения увеличения количества продуктов синтеза и повышения содержания перовскита, зависит от температуры последующей термической обработки и составляет ~3 мин для образцов, прокаливаемых при 900 °С, и ~10 мин – для прокаливаемых при

1100 °С. Разница в оптимальном времени МО для указанных температур может быть обусловлена, например, различными скоростями релаксации структурных напряжений в образующихся оксидах при прокаливании при разных температурах [17].

Видно, что применение МО для синтеза перовскитов ряда $\text{La}-\text{Ca}-\text{Fe}-\text{O}$ не привело к значительному расширению области образования гомогенных твердых растворов кальция в структуре перовскита. Так, при керамическом методе синтеза максимальное содержание кальция в истинном твердом растворе на основе структуры перовскита не превышает $x \sim 0.17$. В образцах механохимических серий, прокаленных при 1100 °С, происходит некоторое увеличение содержания кальция, которое, однако, не превышает $x \sim 0.25$ независимо от времени активации. Несмотря на увеличение содержания кальция в перовските до $x = 0.4$ в образцах механохимической серии, прокаленных при 900 °С, данные растворы (с повышенным содержанием кальция) неустойчивы, поскольку увеличение времени или повышение температуры прокаливания приводят к снижению содержания кальция, и являются микрогетерогенными, а не гомогенными. Сделанный вывод согласуется с данными ЭМ, полученными для образцов с 6-минутной МО.

Микроструктура образцов

Образец $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}$, активированный в течение 6 мин и прокаленный при 900 °С в течение 4 ч, состоит из частиц микронного размера. В частицах можно выделить внешнюю часть – корочку, состоящую из хаотически состыкованных областей с кристаллической структурой перовскита и браунмиллерита, а также аморфных областей (рис. 4, а).

После прокаливания при 1100 °С в течение 4 ч в образце обнаружены частицы двух типов со структурой перовскита и браунмиллерита (см. рис. 4, б). Данные о микроструктуре образцов, полученных механохимическим методом, существенно отличаются от данных ЭМ для образцов керамической серии (см. рис. 4, в, г).

При сопоставлении данных ЭМ образцов, полученных с использованием МО (6 мин), и

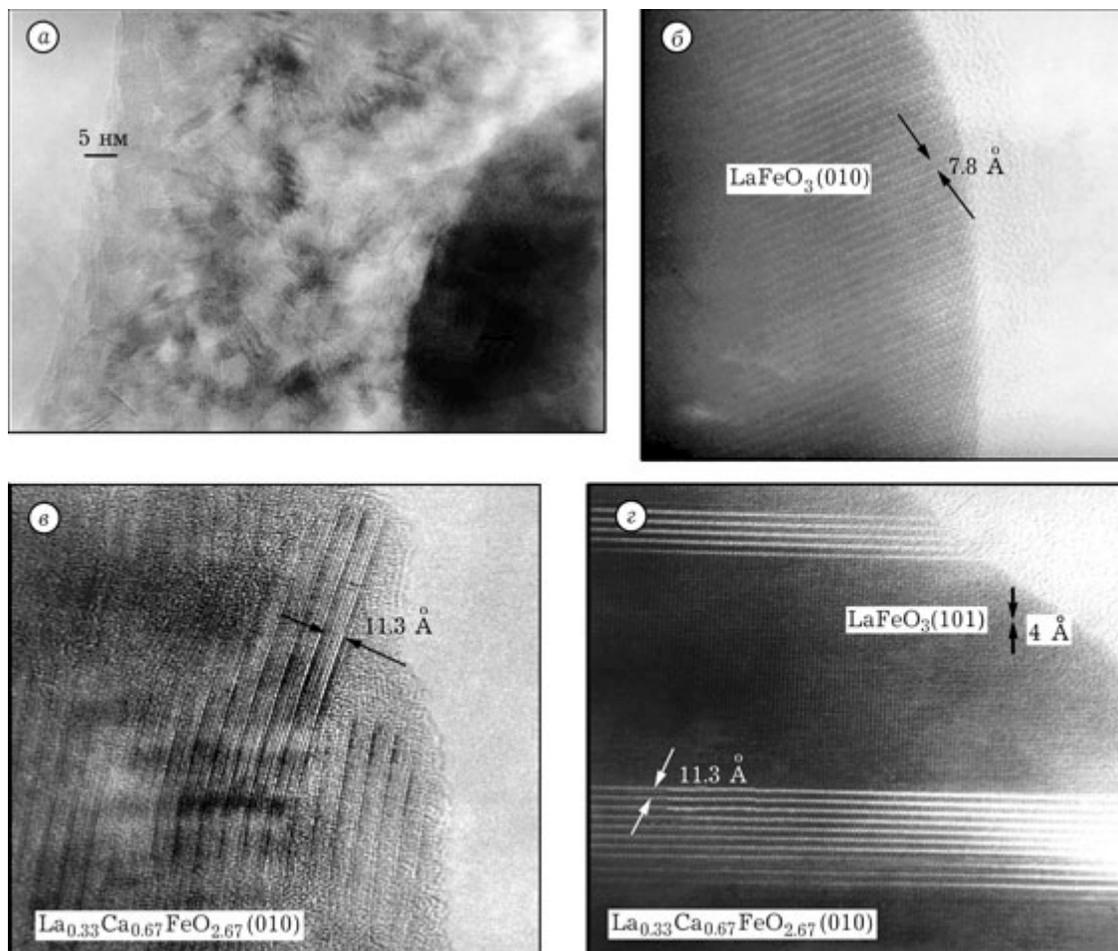


Рис. 4. Электронная микроскопия высокого разрешения образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ механохимической (а, б) и керамической (в, г) серий (ув. 10^6): а – $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-y}$, 6 мин МО, 900 °С, 4 ч; б – $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-y}$, 6 мин МО, 1100 °С, 4 ч; в – $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{FeO}_{3-y}$, 1100 °С, 150 ч; г – $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-y}$, 1100 °С, 150 ч.

образцов керамической серии, стало очевидно, что хотя образования вакансионно-упорядоченной фазы Гринье $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ (см. рис. 4, в) и микрогетерогенного твердого раствора (МГТР) с составом $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ (см. рис. 4, г), зафиксированных при керамическом синтезе, в первом случае не происходит, однако широкий ряд гомогенных твердых растворов также не образуется. Обнаруженный в образцах механохимической серии после термообработки при 900 °С микрогетерогенный твердый раствор образован разупорядоченным сращиванием микрофаз перовскита и браунмиллерита и отличается от МГТР в керамической серии не только составом, но и характером сращивания.

Полученные данные о различиях в фазовом составе и микроструктуре образцов керамической и механохимической серий мож-

но объяснить, если предположить, что трехкомпонентные гомогенные твердые растворы образуются при температурах не ниже 1100 °С, а при охлаждении происходит их распад с образованием микрогетерогенных твердых растворов. В пользу такого предположения свидетельствуют полученные недавно в работе [18] результаты: рентгенографическая съемка в высокотемпературной камере показала, что система $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3-y}$ при температуре выше 1100 °С представляет собой гомогенный твердый раствор на основе структуры перовскита, а при охлаждении становится двухфазной. Поэтому можно предположить, что при механохимическом синтезе образования высокотемпературного гомогенного раствора не происходит либо из-за более низкой температуры синтеза (900 °С), либо из-за недостаточной гомогенизации ре-

акционной смеси в условиях синтеза, что, в свою очередь, может быть обусловлено кинетическими затруднениями – нехваткой времени прокаливания или образованием уже на стадии механической обработки двухкомпонентных перовскитов с частицами довольно крупных размеров.

Каталитическая активность образцов

При исследовании каталитической активности перовскитов данного ряда в реакции окисления оксида углерода (II) обнаружено немонотонное изменение удельной каталитической активности (УКА) в зависимости от содержания Са и наличие максимума для среднего состава $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$, так же как и в образцах керамической серии [13]. Поскольку у образцов, полученных с использованием механической активации, не обнаружено обогащения поверхности катионами железа, по данным ВИМС, то их повышенная активность может быть связана с морфологическим устройством образца, а именно, с наличием межблочных и межфазных границ.

Для керамических образцов такое предположение было косвенно подтверждено данными малоуглового рассеяния (МУР), согласно которым у этого состава наблюдается максимум интегральной интенсивности рассеяния на областях размером $\sim 40 \text{ \AA}$. Таким образом, повышенная каталитическая активность образца среднего состава связана, по-видимому, с образованием разупорядоченного микрогетерогенного твердого раствора фаз $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$ и с его сложным морфологическим устройством.

Как и для керамической серии, полученный при любом времени активации максимум УКА для образцов средних составов механохимической серии, прокаленных при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, может быть обусловлен максимальной плотностью межфазных границ, поскольку данные образцы являются агломератами фаз перовскита и браунмиллерита (по данным ЭМ). Повышение УКА после прокаливания при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ может быть обусловлено, по аналогии с [16], кристаллизацией разупорядоченных областей.

Таким образом, наличие максимума УКА для средних составов всех образцов, незави-

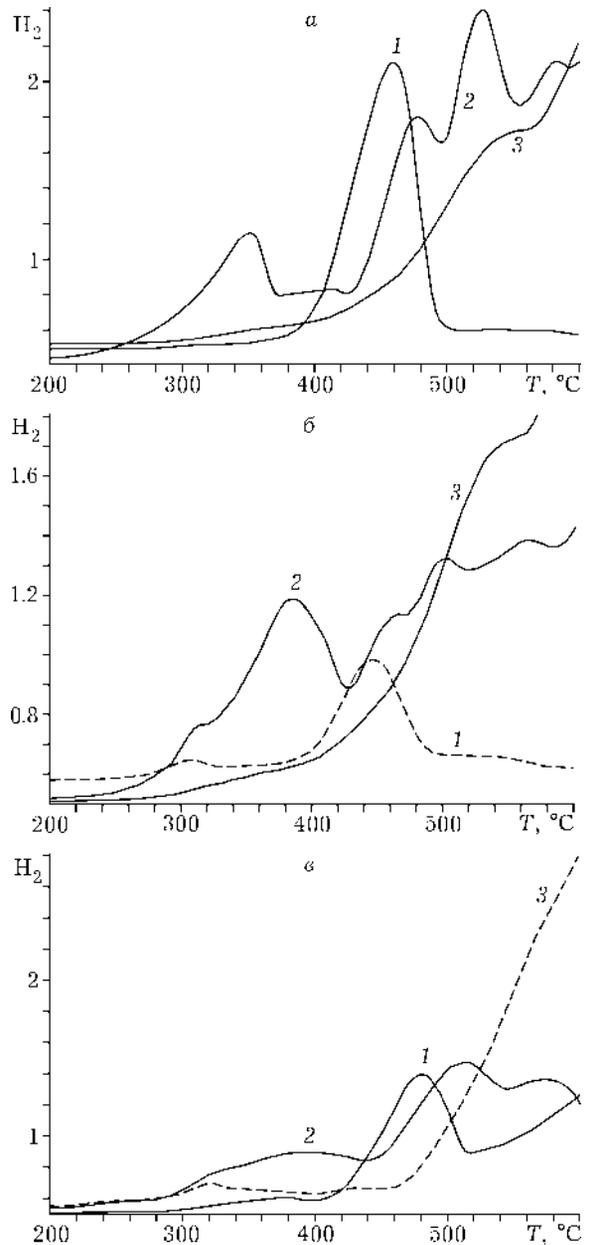


Рис. 5. Данные ТПВ для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ механохимической (а, б) и керамической (в) серий: а – 6 мин МО, $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 ч; б – 6 мин МО, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 ч; в – $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 ч; $x = 0$ (1), 0.6 (2), 1.0 (3).

симо от условий приготовления, может быть объяснено максимальной плотностью межфазных границ, в местах выхода которых на поверхность могут формироваться активные центры – координационно-ненасыщенные кластеризованные катионы Fe^{2+} , способные адсорбировать слабосвязанный кислород, являющийся наиболее реакционноспособным в реакциях глубокого окисления [19]. Появление в образцах среднего состава слабосвязанного кислорода подтверждается данными

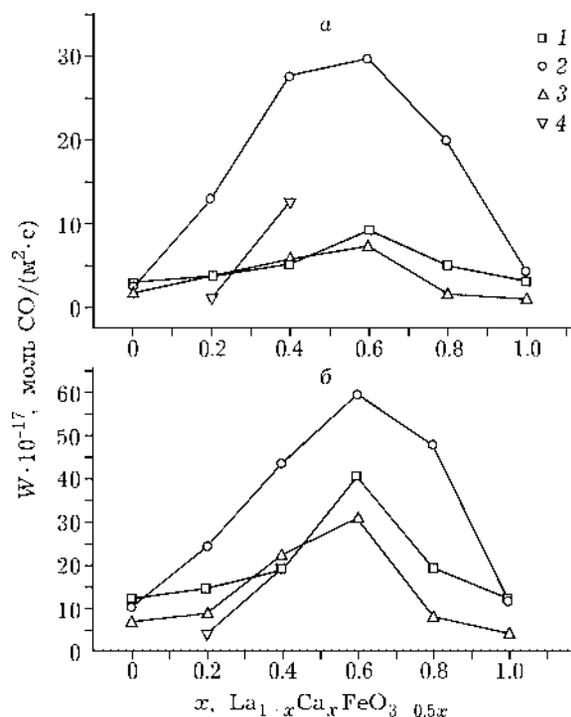


Рис. 6. Скорость реакции каталитического окисления СО при 400 (а) и 450 °С (б) в зависимости от содержания Са в образцах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ механохимической (1100 °С, 4 ч) и керамической (1100 °С, 150 ч) серий: 1 – керамика; 2–4 – МО в течение 3 (2), 6 (3) и 10 мин (4).

ТПВ (рис. 5). Согласно этим данным, у образцов как керамической, так и механохимической серии в области средних составов ($x = 0.5$) появляются низкотемпературные пики ($T = 350\text{--}400$ °С), которые отсутствуют в крайних составах ($x = 0$ и 1).

Было отмечено влияние времени активации на каталитическую активность (рис. 6). Так, у образцов с большими временами МО (6 и 10 мин) каталитическая активность немного меньше или равна активности образцов керамической серии в пределах экспериментальной ошибки. Каталитическая активность образцов с малым временем МО (3 мин) выше таковой образцов керамической серии, хотя с увеличением температуры испытаний разница уменьшается.

Таким образом, применение предварительной МО позволяет снизить время синтеза перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ и получить более высокие (или близкие) значения УКА в сравнении с образцами керамической серии. Несмотря на то что реальная структура образцов, приготовленных различными методами, значительно отличается, в обоих случаях ак-

тивные центры, по-видимому, сосредоточены в местах выхода на поверхность протяженных дефектов. Другим важным преимуществом механохимического синтеза $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ является получение образцов с более высокой удельной поверхностью по сравнению с образцами керамической серии, что позволяет готовить катализаторы с более высокой УКА на единицу массы этих систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, отмечено, что на фазовый состав и микроструктуру образцов серии $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$, приготовленных с использованием МО, влияют не только содержание кальция, температура и длительность прокаливания, но и время МО.

Установлено, что применение предварительной МО смеси оксидов перед прокаливанием позволяет увеличить содержание кальция в структуре перовскита до $x = 0.25$ по сравнению с $x = 0.17$, зафиксированным в керамическом методе, т. е. значительного расширения области образования истинных твердых растворов не происходит.

В зависимости от метода синтеза – керамического или механохимического – существенно меняется не только микроструктура образцов, но и фазовый состав. В образцах механохимической серии не были получены фаза Гринье $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{FeO}_{2.67}$ и микрогетерогенный твердый раствор фаз с составом $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_{2.75}$, обнаруженные в образцах керамической серии. Выдвинуто предположение, что образующиеся при керамическом методе синтеза слоистые структуры являются продуктом распада высокотемпературного гомогенного твердого раствора, образующегося при длительном прокаливании при температурах выше 1100 °С. В этом случае различия в фазовом составе и микроструктуре образцов керамического и механохимического методов синтеза, по-видимому, обусловлены кинетическими затруднениями образования высокотемпературного гомогенного твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-0.5x}$ в случае механохимического метода (более низкие температуры синтеза или недостаточное время термической обработки).

Тем не менее сравнение УКА образцов керамической и механохимической серий обнаружило более высокие или сравнимые уровни активности образцов, полученных с использованием МО. Более высокие значения $S_{уд}$ образцов, полученных механохимическим синтезом, позволяют говорить о перспективах применения механической обработки в синтезе катализаторов глубокого окисления на основе $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-0.5x}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 14.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Т. Seiyama, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34, 4 (1991) 281.
- 2 L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.*, 36 (1989) 237.
- 3 В. В. Поповский, В сб.: Теоретические проблемы катализа, изд. ИК СО РАН, Новосибирск, 1977, с. 81.
- 4 E. J. Varan, *Catal. Today*, 8 (1990) 133.
- 5 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 6 J.-C. Grenier, J. Darriet, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) 1219.
- 7 С. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, K. Vidyasagar, *Indian J. Chem.*, 23A (April) (1984) 265.
- 8 J.-C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Structure and Bonding*, Vol. 47, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
- 9 M. A. Alario-Franco, M. Jr. Henche, M. V. Regi *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 46 (1983) 23.
- 10 M. A. Alario-Franco, J. M. G. Calbet, M. V. Regi, *Ibid.*, 49 (1983) 219.
- 11 J. M. G. Calbet, M. V. Regi, M. A. Alario-Franco and J.-C. Grenier, *Mater. Res. Bull.*, 18 (1983) 285.
- 12 M. Vallet-Regi, J. Gonzales-Calbet, M. A. Alario-Franco *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 55 (1984) 251.
- 13 Л. А. Исупова, И. С. Яковлева, С. В. Цыбуля и др., *Кинетика и катализ*, 41, 2 (2000) 315.
- 14 L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, ECSSC'99: Abstr., Madrid, 1999, Vol. 1, p. O4.
- 15 В. А. Малахов, А. А. Власов, *Кинетика и катализ*, 36, 4 (1995) 503.
- 16 Л. А. Исупова, С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова и др., Там же, 41, 1 (2002) 140.
- 17 Р. А. Буянов, В. В. Молчанов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 369.
- 18 P. Majewski, L. Epple, M. Rozumek *et al.*, *J. Mater. Res.*, 15 (2000) 1161.
- 19 L. A. Isupova, A. A. Budneva, E. A. Paukshtis, V. A. Sadykov, *J. Mol. Catal.*, 158 (2000) 275.