

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЗЕМЛЯНСКИЙ ПЁТР ВИТАЛЬЕВИЧ

**КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ N₂O НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ
ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ПЕРОВСКИТА, СОДЕРЖАЩИХ
МЕТАЛЛЫ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА**

1.4.14. – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Кустов Леонид Модестович

Москва – 2024

Оглавление

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| Глава 1. Обзор литературы | 10 |
| 1.1 Синтез смешанных оксидных материалов на основе элементов триады железа | 10 |
| 1.1.1 Синтез смешанных оксидных материалов со структурой шпинели CuFe_2O_4 | 10 |
| 1.1.2 Синтез смешанных оксидных материалов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)..... | 26 |
| 1.2 Разложение N_2O | 39 |
| 1.2.1 Катализаторы разложения N_2O | 41 |
| 1.3 Обобщение результатов литературного обзора..... | 50 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | 53 |
| 2.1 Перечень использованных реагентов и коммерческих носителей..... | 53 |
| 2.2 Методики синтеза исследуемых катализаторов..... | 54 |
| 2.2.1 Методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 | 54 |
| 2.2.2 Методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)..... | 57 |
| 2.3 Характеризация синтезированных материалов физико-химическими методами анализа..... | 59 |
| 2.3.1 Рентгенофазовый анализ (РФА) | 59 |
| 2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) | 60 |
| 2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) | 61 |
| 2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота | 61 |
| 2.3.5 ИК-спектроскопия диффузного отражения..... | 61 |
| 2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) | 62 |
| 2.4 Каталитические эксперименты по разложению N_2O | 62 |
| 2.5 Расчет погрешности определения конверсии N_2O и активности катализаторов | 64 |

| | |
|---|-----|
| 2.6 Каталитические эксперименты по гидрированию CO_2 | 66 |
| Глава 3. Обсуждение результатов | 68 |
| 3.1 Перечень синтезированных образцов | 68 |
| 3.2 Результаты физико-химических методов анализа полученных образцов | 70 |
| 3.2.1 Физико-химические свойства массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 | 70 |
| 3.2.2 Физико-химические свойства массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) | 83 |
| 3.2.3 Физико-химические свойства нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 | 104 |
| 3.3 Разложение N_2O в присутствии полученных образцов..... | 121 |
| 3.3.1 Разложение N_2O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 | 121 |
| 3.3.2 Разложение N_2O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) | 129 |
| 3.3.3 Разложение N_2O в присутствии нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 | 139 |
| 3.3.4 Сравнение активности смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 и шпинели CuFe_2O_4 с промышленными катализаторами разложения N_2O | 150 |
| 3.4 Дополнительная область применения синтезированных материалов. Гидрирование CO_2 | 151 |
| Выводы | 157 |
| Список литературы..... | 159 |
| Список используемых сокращений и условных обозначений..... | 180 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Проблема очистки промышленных выбросов от токсичных веществ и парниковых газов, в частности оксидов азота, является острой проблемой для нашей страны. Законодательство в этой области ужесточается, что стимулирует промышленность к поиску эффективных катализаторов. Каталитическая очистка отходящих газов – перспективное и крайне важное направление ввиду промышленной значимости и соответствия принципам «зеленой» химии.

Закись азота представляет угрозу как парниковый газ, многократно превосходящий по парниковому эффекту CO_2 . Россия занимает ведущие позиции в мире по выпуску минеральных удобрений, где неотъемлемой составляющей является производство азотной кислоты. Данные производства являются одним из основных источников выбросов N_2O в промышленности. Поэтому разработка каталитических систем для разложения закиси азота особенно актуальна для нашей страны.

Существующие катализаторы разложения N_2O на основе благородных металлов крайне дороги и активны при температурах до 300 – 400 °С. Зачастую необходимо, чтобы катализатор мог также работать и при более высоких температурах. Это обусловлено технологией процесса. Так, например, поток на выходе из реактора окисления аммиака в производстве HNO_3 может иметь температуру до 800 – 900 °С ввиду экзотермичности процесса. Кроме того, недостатком является их дезактивация в присутствии каталитических ядов, таких как водяной пар, NO . Перспективной альтернативой являются материалы на основе металлов триады железа со структурой шпинели и перовскита. Они пригодны для высокотемпературного разложения закиси азота непосредственно в месте образования N_2O – реакторе окисления аммиака. Смешанные оксиды со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) показывают высокую активность в разложении N_2O . Однако остаются открытыми вопросы взаимосвязи методов синтеза с физико-химическими характеристиками этих

материалов, а также с активностью и стабильностью в присутствии водяного пара. Ферриты меди CuFe_2O_4 – еще одно интересное направление среди катализаторов разложения закиси азота, но публикации, посвященные изучению этих материалов в данной реакции, единичны.

С точки зрения совершенствования процессов синтеза катализаторов разложения N_2O привлекают внимание технологии с использованием СВЧ-активации. Микроволновое излучение способствует снижению времени синтеза и получению материалов с уникальными свойствами, повышающими каталитическую активность. Помимо этого, использование СВЧ-активации также позволяет снизить энергопотребление в процессе синтеза.

Таким образом, учитывая указанные факты, настоящая работа посвящена совершенствованию процесса синтеза и изучению каталитической активности смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O .

Цель работы

Целью работы было создание высокоактивных и стабильных катализаторов разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

- 1) Синтез смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) различными методами: использование органических добавок (глицин, мочеви́на, лимонная кислота), соосаждение и СВЧ-активация;
- 2) Исследование полученных материалов рядом физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС);

- 3) Исследование активности полученных материалов в реакции разложения N_2O при различных объемных скоростях подачи и в присутствии 10 % водяного пара.

Научная новизна и практическая значимость работы

В настоящей работе впервые синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaCoO_3$ с использованием быстрой СВЧ-активации (не более 5 мин) и изучена их активность в разложении N_2O . Впервые показано, что для массивных и нанесенных $LaCoO_3$, полученных с использованием СВЧ-активации, характерна на порядок более высокая скорость разложения N_2O и меньшая энергия активации по сравнению с образцами, полученными при термическом нагреве. Впервые продемонстрировано положительное влияние СВЧ-излучения при синтезе ферритов меди с точки зрения повышения удельной активности в разложении N_2O .

В рамках анализа факторов, влияющих на активность ферритов меди и кобальтатов лантана, впервые показано влияние кислородных вакансий, координационно-ненасыщенных ионов Cu^+ и Co^{2+} , а также фазового состава, размера кристаллитов и текстурных характеристик.

Также показано ключевое влияние носителя – ZrO_2 , допированного оксидом лантана, – в повышении активности фаз $CuFe_2O_4$ и $LaCoO_3$.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты изучения и сопоставления активности массивных и нанесенных ферритов меди со структурой шпинели и $LaMO_3$ (Fe, Co, Ni) со структурой перовскита, синтезированных разными методами (соосаждение, использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O .

2. Феррит меди, полученный при 15 мин нагреве и 1 мин выдержке в СВЧ-поле, проявляет в 2.5 раза более высокую удельную активность в разложении N_2O , чем образец, синтезированный при термическом нагреве.
3. Нанесение фазы $LaCoO_3$ на подложку ZrO_2-La в концентрации 20 % масс. позволяет повысить активность $LaCoO_3$ в разложении N_2O в 2 – 6.5 раз по сравнению с массивным образцом.
4. Наибольшая удельная скорость разложения закиси азота достигается на образцах $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5 и $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-MW-5, полученных с использованием СВЧ-активации.

Личный вклад соискателя

Землянским П.В. проведен обзор современной научной литературы в области синтеза и исследования активности смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O . Проанализированы преимущества и недостатки различных подходов к синтезу указанных материалов. Автором синтезированы все катализаторы, описанные в настоящей работе, а также исследована их активность в разложении N_2O . Также Землянский П.В. обобщил результаты физико-химических методов анализа полученных материалов и обнаружил взаимосвязи с активностью.

Землянский П.В. был исполнителем в грантах Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547, а также РФФ № 23-73-30007. Основные результаты исследования представлены Землянским П.В. на российских и международных конференциях. Автором подготовлены статьи для публикации в рецензируемых научных изданиях и получено 2 патента. Землянский П.В. удостоен премии мэра Москвы «Новатор Москвы» за лучший

инновационный проект по направлению «Экология и охрана окружающей среды» в 2023 г.

Степень достоверности и апробация работы

Синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) как при термическом, так и при микроволновом нагреве в системе Anton Paar. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС). Разложение N_2O проведено в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях в виде 9 докладов: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024, Федеральная территория «Сириус»); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024» (12-26 апреля 2024, Москва); XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (9-12 апреля 2024, Москва); II International scientific conference Catalysis for a Sustainable World (12-15 декабря 2023, Москва); TATARSTAN UPEXPRO 2023 (6-9 апреля 2023, Казань); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (10-21 апреля 2023, Москва); XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (3-7 апреля 2023, Москва); Международная экологическая студенческая конференция «Экология России и сопредельных территорий» (28-29 октября 2023, Новосибирск); Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых ученых (2-6 октября 2023, Красноярск).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и получено 2 патента.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 180 страницах, состоит из введения, обзора научной литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений. Список литературы насчитывает 174 источника.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Синтез смешанных оксидных материалов на основе элементов триады железа

Смешанные оксидные материалы представляют одну из наиболее важных и широко используемых категорий твердых катализаторов. Таким вниманием данные системы обязаны своим кислотно-основным и окислительно-восстановительным свойствам [1]. Среди смешанных оксидов металлов стоит выделить те, в состав которых входят переходные элементы, в особенности металлы триады железа, благодаря их сравнительно низкой стоимости, легкости регенерации и селективности [2, 3]. Примерами тому могут служить материалы со структурой шпинели AB_2O_4 и перовскита ABO_3 , которые находят широкое применение в окислительных реакциях для удаления различных загрязнителей атмосферы и гидросферы [4 – 6].

1.1.1 Синтез смешанных оксидных материалов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$

Смешанные металлоксидные материалы со структурой шпинели (AB_2O_4 : А – двухвалентный катион, В – трехвалентный катион) относятся к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. При этом каждый атом кислорода связан с одним тетраэдрически и тремя октаэдрически координированными катионами металлов А и В [7]. В кристаллической решетке шпинели эти катионы окружены 4 и 6 отрицательно заряженными ионами кислорода, соответственно (Рисунок 1.1).

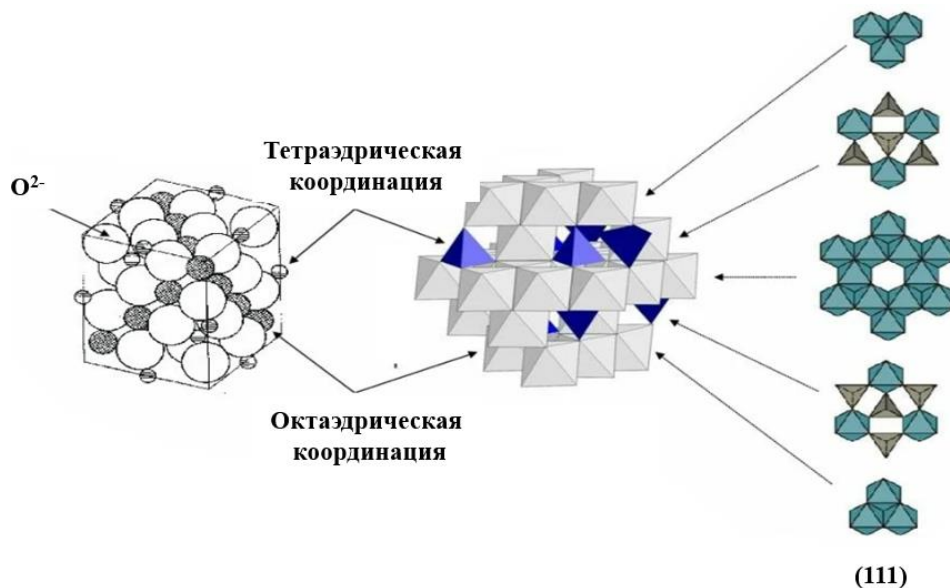


Рисунок 1.1 – Структура смешанных оксидных материалов со структурой шпинели AB_2O_4 (A^{2+} имеет тетраэдрическую координацию; B^{3+} имеет октаэдрическую координацию).

Шпинелеподобные материалы находят широкое применение благодаря высокой термической стабильности, механической прочности и, в особенности, наличию дефектов в структуре – кислородных вакансий [8]. Кислородные вакансии относятся к точечным дефектам, возникающим в результате удаления атомов кислорода из кристаллической решетки [9, 10]. Среди существующих видов шпинелей особое место занимают ферриты, в частности $CuFe_2O_4$, за счет своих магнитных, структурных и диэлектрических свойств, а также высокой каталитической активности [11, 12]. Феррит меди используют в качестве катализатора окислительных процессов, протекающих в жидкой фазе [13, 14, 15]. При этом также интересно исследовать данный материал и в гетерогенных процессах, когда сырьевой поток является газом, в частности в разложении закиси азота. В данном разделе рассмотрим различные методики синтеза $CuFe_2O_4$.

1.1.1.1 Методы синтеза CuFe_2O_4 с использованием термического нагрева

Существующие в литературе методы синтеза ферритов меди можно подразделить на 4 категории:

- Методики с введением органической добавки;
- Гидро- и сольвотермальный метод;
- Соосаждение катионов меди и железа при атмосферном давлении;
- Альтернативные методики.

В таблицах 1.1 – 1.4 приведены основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого феррита меди для указанных выше методик с использованием термического нагрева.

Таблица 1.1 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для методов с введением органической добавки (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|---|--|----------------------|---|--------------------------------------|--------|
| | Время синтеза (без учета прокаливания) | Органическая добавка | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | |
| CuFe_2O_4 | 49.5 ч | Пропиленоксид | 10 – 19 ¹ | 50 – 117 | [16] |
| CuFe_2O_4 | 13.5 ч | Этиленгликоль | 48 ¹ 30 – 100 ² | - | [17] |
| CuFe_2O_4 | 30 мин | Глицин | 35 ¹ | - | [18] |
| CuFe_2O_4 | - | Мочевина | 8 ¹ | - | [19] |
| CuFe_2O_4 | 10.5 ч | Мочевина | - | 14 | [20] |
| CuFe_2O_4 | 3 ч | Лимонная кислота | Больше, по сравнению с методом соосаждения (конкретное значение не приведено) | - | [21] |
| CuFe_2O_4 | 6 ч | Лимонная кислота | 102 ¹ | 35 | [22] |
| CuFe_2O_4 | 18 ч | Лимонная кислота | 10 ³ | 41 | [23] |
| CuFe_2O_4 | 24.5 ч | Лимонная кислота | - | - | [24] |
| CuFe_2O_4 $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{N-rGO}$ | 14 ч | Лимонная кислота | 100 ² менее 100 ² | 21 49 | [25] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{GO}$ | - | Лимонная кислота | - | 27 | [26] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ | 16.5 ч | Лимонная кислота | 10 – 50 ³ | 78 | [27] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным СЭМ

³Размер частиц определен по данным ПЭМ

Таблица 1.2 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для гидро- и сольвотермального метода (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|---|--------------------------------|--|--|---|--------|
| | Осадитель/добавка | Время синтеза (без учета прокаливания) | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | |
| CuFe_2O_4 | NaOH | 2 ч | 29 ¹ | - | [18] |
| CuFe_2O_4 | NaOH | 24 ч | - | 108 – кубическая форма; 18 – форма дисков | [28] |
| CuFe_2O_4 | NaOH | 24 ч | - | 101 | [29] |
| CuFe_2O_4 | Поливинилпирролидон + KOH | 19 ч | 24 ¹ | - | [30] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MoS}_2$ | Тиомочевина | 13 ч | 11 ² – частицы CuFe_2O_4 | 28 | [23] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{гидроксиапатит}$ | NaOH | 3 ч | 10 – 13 ¹ | 13 | [21] |
| CuFe_2O_4 | Изопропанол + этиленгликоль | 18 ч | 60 – 90 ³ | - | [31] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным ПЭМ

³Размер частиц определен по данным СЭМ

Таблица 1.3 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для метода соосаждения с использованием термического нагрева.

| Материал | Параметры синтеза | | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|---|--|------|-----------|--------------------------------------|---|--------|
| | Время синтеза (без учета прокаливания) | pH | Осадитель | Размер кристаллитов/частиц, нм | А _в ЕТ, м ² /г | |
| CuFe_2O_4 | 2 ч синтез + сушка 12 ч | - | NaOH | 10 – 20 ¹ | - | [32] |
| CuFe_2O_4 | 12 ч синтез + сушка 10 ч | 10 | NaOH | - | 124 (прокаливание при 300 °С) 16 (прокаливание при 500 °С) | [33] |
| CuFe_2O_4 | 96 ч | 10.5 | KOH | 14 ¹ | - | [18] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ | 4 ч | 12 | NaOH | 50 ² | - | [34] |
| AgBr- CuFe_2O_4 /хитозан | 30 мин синтез + сушка 12 ч | 11 | NaOH | 48 – 71 ¹ | - | [35] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным ПЭМ

Таблица 1.4 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для альтернативных методов (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|--|--------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| | Метод | Время синтеза (без учета прокаливания) | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | |
| CuFe_2O_4 | Электроспиннинг | 5 ч | 43 ¹ | - | [18] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{P-g-C}_3\text{N}_4$ | Ультразвуковая обработка | 30 мин (без учета синтеза CuFe_2O_4 и C_3N_4) | 31 ¹ | - | [30] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Cl}_6$ | Ультразвуковая обработка | 45 мин (без учета синтеза CuFe_2O_4 и $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Cl}_6$) | 352 ¹ | 16 | [24] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CNT}$ | Ультразвуковая обработка | 31 ч | 10 – 20 ³ | 72 | [36] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным ПЭМ

³Размер частиц определен по данным СЭМ

В таблице 1.1 рассмотрены методы синтеза CuFe_2O_4 , основанные на введении органической добавки в смесь реагентов. Подобные синтезы известны в литературе под названием «solution combustion synthesis» с 1980-х годов [37, 38]. Данные процессы состоят из совокупности сложных самоподдерживающихся химических реакций, протекающих в гомогенном растворе прекурсоров. Сначала происходит дегидратация и термическое разложение, включающее сильно экзотермические реакции, приводящие к образованию твердого продукта и высвобождению значительного объема газов. Как правило, процесс инициируется в слое небольшого объема ($\sim 1 \text{ мм}^3$) и далее фронт пламени распространяется по всему объему смеси (Рисунок 1.2).

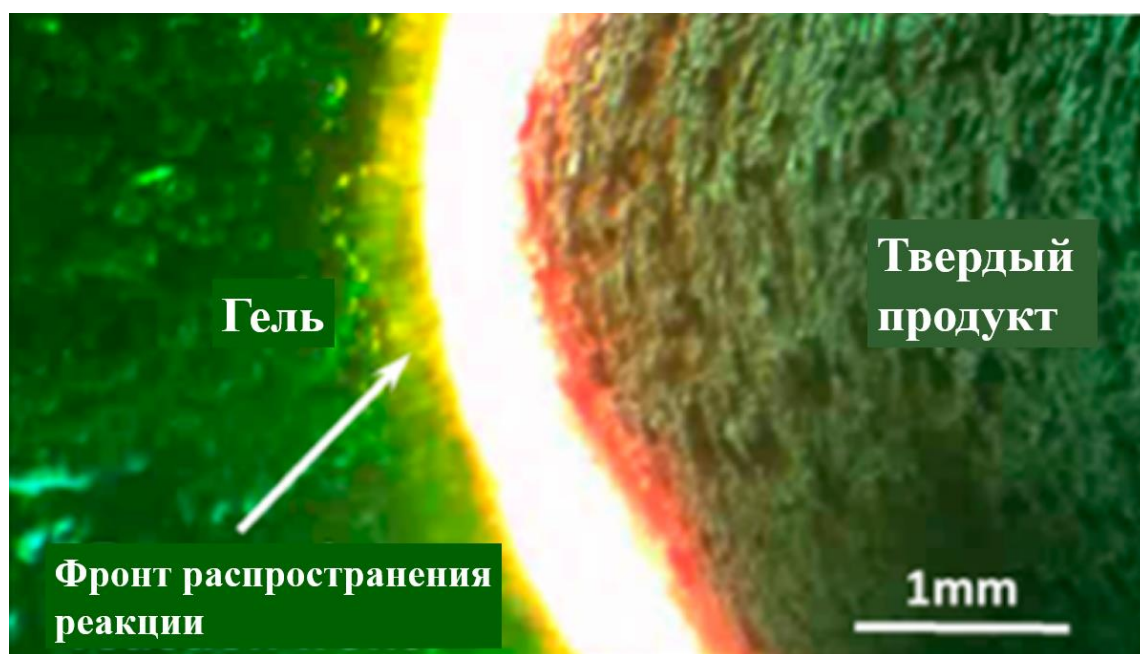


Рисунок 1.2 – Разложение нитрата никеля при введении глицина в реакцию смесь в качестве органической добавки [39].

Органические добавки, вводимые в реакцию смесь, с одной стороны, способствуют протеканию экзотермических реакций, выполняя роль восстановителя или, как часто употребляется в зарубежной литературе, топлива. С другой стороны,

эти добавки могут образовывать комплексные соединения с катионами металлов в растворе, что приводит к образованию целевого продукта.

Как видно по данным таблицы 1.1, ферриты меди синтезируют с использованием широкого спектра органических добавок.

В [16] CuFe_2O_4 синтезировали с использованием водного раствора хлорида железа (III) и нитрата меди (II) в качестве прекурсоров. Роль органической добавки выполнял пропиленоксид. Мольное соотношение добавки и суммы катионов меди и железа составило 1:1. Авторы отмечают, что, уже спустя 5 мин после добавления пропиленоксида, образовался гель, который подвергали старению, сушили и впоследствии прокаливали при 300 °С. Данная методика оказалась крайне времязатратной, а полученные образцы содержали примеси фаз CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В [17] в качестве органической добавки использовали этиленгликоль (таблица 1.1). Примечательно, что нитраты растворяли непосредственно в этиленгликоле без добавления дистиллированной воды. Процесс образования геля и его сушки занял 13.5 ч, после чего образцы прокаливали при 800 °С 4 ч. Стоит отметить достаточно крупный размер частиц: 30 – 100 нм.

Более распространенными добавками, используемыми в литературе, являются лимонная кислота и мочевины, реже – глицин.

В работе [18] авторы вводили глицин на стадии синтеза CuFe_2O_4 . Процедура получения геля заняла ~30 мин. Далее полученный гель прокаливали 8 ч при 900 °С. Синтезированный феррит меди содержал примеси фаз CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а размер кристаллитов оказался равным 35 нм, что меньше, по сравнению с результатами работы [17], где использовали этиленгликоль (таблица 1.1).

В [19] и [20] в качестве органической добавки использована мочевины при синтезе феррита меди (таблица 1.1). В [19] авторы не дожидались образования геля и сразу помещали водный раствор нитратов с мочевиной в муфельную печь, где поддерживали температуру 500 °С. В результате наблюдали кипение смеси,

дегидратацию и разложение с самовоспламенением, при котором выделялось большое количество тепла и газов. Полученный CuFe_2O_4 содержал примеси CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при этом размер кристаллитов шпинели составил 8 нм. В [20] наряду с мочевиной к раствору нитратов добавляли целлюлозу. Авторам удалось получить феррит меди, не содержащий примесей других фаз. Удельная поверхность оказалась сравнительно небольшой – 14 м²/г.

В работах [21 – 27] для синтеза CuFe_2O_4 использованы соответствующие нитраты и лимонная кислота (таблица 1.1). Как видно, получаемые таким образом ферриты меди практически не содержат примеси других фаз, являются наноразмерными и обладают более развитой поверхностью (21 – 78 м²/г), по сравнению с методиками на основе мочевины. Стоит отметить высокую продолжительность синтезов, связанную с длительными процедурами получения геля и его сушки.

В таблице 1.2 представлены гидро- и сольвотермальные методы синтеза CuFe_2O_4 . Термин «гидротермальный/сольвотермальный процесс» относится к химическим реакциям, протекающим в растворах в герметичных сосудах (автоклавах), где можно поддерживать температуру растворителя на уровне критической точки. Этого достигают за счет нагрева с увеличением давления. В случае, когда в качестве растворителя используют воду, процесс называют гидротермальным. Если растворителем является органическое вещество, такой процесс называют сольвотермальным.

В работах [18, 21, 23, 28, 29] приведены методики гидротермального синтеза с использованием различных осадителей катионов меди и железа: КОН, NaOH и тиомочевина (таблица 1.2). Следует обратить внимание на достаточно высокое время синтезов, которое может достигать до суток. При этом удается получать материалы с размерами кристаллитов меньше, чем по методикам с введением органических добавок, и с более узким распределением по размерам: 10 – 29 нм (таблица 1.2) против 8 – 100 нм (таблица 1.1). Удельная поверхность образцов, полученных

гидротермальным методом, может достигать до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ [28, 29], что превосходит соответствующий показатель для методик с введением органических добавок: 21 – $78 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 1.1).

В работах [30, 31] описаны методики сольвотермального синтеза CuFe_2O_4 (таблица 1.2). В [30] в качестве органического агента использовали поливинилпирролидон. Стоит отметить сравнительно малый размер кристаллитов (24 нм) и наличие примеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полученном образце. В [31] органическими растворителями были изопропанол и этиленгликоль. Полученный феррит меди состоял из достаточно крупных по размеру кристаллитов (60 – 90 нм), а также содержал примеси CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Отметим, что методики сольвотермального синтеза способствуют образованию CuFe_2O_4 с большим размером кристаллитов и примесями соответствующих оксидов меди и железа по сравнению с методиками гидротермального синтеза.

Перспективной альтернативой гидро- и сольвотермальному синтезу являются методы соосаждения при атмосферном давлении (таблица 1.3). Преимуществом подобных методов является простота синтеза и отсутствие необходимости вести реакцию под давлением длительное время в автоклавах.

Как видно из данных таблицы 1.3, методы синтеза CuFe_2O_4 путем соосаждения при атмосферном давлении крайне рН зависимы и реализованы в сильнощелочной среде ($\text{pH} \geq 10$). При синтезе массивных CuFe_2O_4 в работах [18, 32, 33] получали материалы с размерами кристаллитов не более 20 нм, развитой поверхностью (до $124 \text{ м}^2/\text{г}$) и содержащие примеси CuO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При синтезе композитных материалов в работах [34, 35] получали образцы с несколько более крупными кристаллитами (48 – 71 нм), что может быть связано с присутствием других фаз, кроме CuFe_2O_4 . С точки зрения размера получаемых частиц и их текстурных свойств методы соосаждения при атмосферном давлении показывают сопоставимые результаты с гидро- и сольвотермальными методиками. Однако простота реализации первых и меньшие

временные затраты в большинстве случаев делают их более привлекательной альтернативой для получения CuFe_2O_4 .

В таблице 1.4 приведены альтернативные методы синтеза CuFe_2O_4 . Среди них: электроспиннинг и ультразвуковая обработка.

Технология электроспиннинга привлекает внимание, благодаря возможности создавать с ее помощью материалы, состоящие из нановолокон. Образование нановолокон происходит под действием высокого напряжения на подаваемый шприцевым насосом раствор прекурсора. Получаемый твердый продукт осаждается в барабанном коллекторе. В работе [18] феррит меди получили методом электроспиннинга за 5 ч. Синтезированный CuFe_2O_4 не содержал примесей других фаз и состоял из кристаллитов размером 43 нм.

Методы синтеза с использованием ультразвуковой обработки используют для улучшения распределения компонентов раствора прекурсоров и, как следствие, гомогенизации. Кроме того, указанный метод позволяет создать условия для образования горячих точек внутри жидкости за счет акустической кавитации. В работах [24, 30, 36] описанным методом получены различные композитные материалы, содержащие CuFe_2O_4 . Следует отметить значительную продолжительность этих синтезов из-за необходимости отдельного получения составляющих композитов. При этом удалось синтезировать материалы с развитой поверхностью, крупными частицами (таблица 1.4), обладающими магнитными свойствами, что дает преимущество при использовании их как катализаторов в жидкофазных процессах.

1.1.1.2 Методы синтеза CuFe_2O_4 с использованием микроволнового нагрева

Одним из современных направлений в области синтеза CuFe_2O_4 является использование микроволновой активации. СВЧ обработка позволяет проводить ускоренные синтезы наноматериалов, при этом снижается энергопотребление и

повышается селективность по целевому продукту [2, 3]. Такого эффекта во многом удастся достичь за счет более равномерного нагрева реакционной смеси, по сравнению с термическим нагревом. Когда микроволны проходят через смесь, создается электрическое поле, возбуждающее колебательные и вращательные движения свободных и связанных зарядов. Сопротивление этим движениям приводит к потерям СВЧ-излучения и переходу его энергии в тепло, за счет которого и нагревается смесь.

В таблицах 1.5 – 1.6 приведены основные данные о существующих методах микроволнового синтеза ферритов меди.

Таблица 1.5 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для методов с введением органической добавки (микроволновый нагрев).

| Параметры синтеза | | | Характеристики получаемого продукта | | | Ссылка |
|-------------------|---|--|---|--------------------------------------|-------------------------|--------|
| Мощность, Вт | Время синтеза (без учета прокаливания), мин | Органическая добавка | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | E_g , эВ ¹ | |
| 980 | 5 | Мочевина | 22 – 39 ² | 2 | - | [40] |
| - | 60 | Мочевина | 300 – 600 ³ | 5 | - | [41] |
| 850 | 10 | Мочевина | Без прокаливания: 40 ² ; 50 – 250 ³ С прокаливанием: 53 ² ; 50 – 280 ³ | - | - | [42] |
| 850 | 12 | Экстракт <i>Hibiscus rosa sinensis</i> | 25 ² ; 50 – 100 ³ | - | 2.2 | [43] |
| 950 | 20 | Сахароза | 16 ² | - | - | [44] |

¹ E_g – это ширина запрещенной зоны (может использоваться как косвенный показатель для сравнения количества кислородных вакансий)

²Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

³Размер частиц определен по данным СЭМ

Таблица 1.6 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемого CuFe_2O_4 для методов соосаждения (микроволновый нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | | | Характеристики получаемого продукта | | | Ссылка |
|--|-------------------|---|-----------|----|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|--------|
| | Мощность, Вт | Время синтеза (без учета прокаливания), мин | Осадитель | pH | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | E_g , эВ ¹ | |
| CuFe_2O_4 | 350 | 15 | NaOH | 10 | 10 – 100 ⁴ | 49 | 1.4 | [45] |
| CuFe_2O_4 / Метилцеллюлоза | 450 | 5 | NaOH | - | 50 – 500 ³ | - | - | [46] |
| CuFe_2O_4 | 300 | 60 | KOH | 12 | 19 ² | - | - | [47] |
| CuFe_2O_4 / Пальгорскит | - | 90 | - | - | 20 ⁴ | - | 1.5 | [48] |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 350 | 15 | NaOH | 10 | 20 – 50 ⁴ | 19 | - | [49] |

¹ E_g – это ширина запрещенной зоны (может использоваться как косвенный показатель для сравнения количества кислородных вакансий)

²Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

³Размер частиц определен по данным СЭМ

⁴Размер частиц определен по данным ПЭМ

В таблице 1.5 представлены микроволновые методы синтеза CuFe_2O_4 с использованием различных органических добавок. Эти методики очень похожи на уже рассмотренные ранее в таблице 1.1. Отличительной особенностью является использование микроволнового нагрева на стадии получения геля и его сушки. Для этого раствор нитратов с добавкой подвергают микроволновой обработке в домашней СВЧ-печи в течение короткого времени.

В работах [40 – 44] использован описанный подход. Стоит отметить достаточно высокие мощности СВЧ-излучения, применяемые для подобных синтезов (850 – 980 Вт). Время синтеза при этом не превышает 60 мин. В качестве органических добавок, описанных в литературе, используют мочевины, растительные экстракты и сахарозу. Обратим внимание, что экстракт *Hibiscus rosa sinensis* [43] и сахароза [44] позволяют получать CuFe_2O_4 с меньшими размерами кристаллитов (16 – 25 нм), в сравнении с мочевиной (22 – 53 нм). Недостатком таких методов является низкая удельная поверхность получаемых образцов: 2 – 5 м²/г [40, 41].

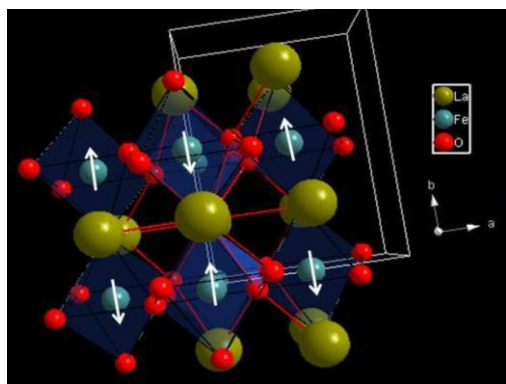
В таблице 1.6 приведены микроволновые методы синтеза CuFe_2O_4 , основанные на соосаждении катионов меди и железа. Данные методики подобны описанным ранее в таблице 1.3. Отличием является использование микроволновой обработки после добавления щелочи к раствору нитратов и осаждения образующихся гидроксидов железа и меди. В литературе описано 2 варианта проведения СВЧ-активации: с использованием домашней микроволновой печи [45, 46, 49] и с применением автоклавов [47, 48]. Отметим, что описываемый подход к синтезу феррита меди позволяет вести процесс при меньшей мощности СВЧ-излучения, по сравнению с технологией на основе органических добавок (таблица 1.5): 300 – 450 Вт против 850 – 980 Вт. Еще одним преимуществом метода соосаждения с СВЧ-активацией является более высокая удельная поверхность получаемых образцов: 49 м²/г [45] и 19 м²/г [49] против 2 – 5 м²/г [40, 41]. Более того, синтезированные образцы обладают меньшей шириной запрещенной зоны: 1.4 эВ [45] и 1.5 эВ [48], против 2.2 эВ [43]. Данная характеристика может служить косвенным показателем для сравнения количества

кислородных вакансий, являющихся активными центрами в окислительных процессах [50]. Сопоставляя этот метод с аналогичным – на основе термического нагрева (таблица 1.3), заметим, что СВЧ-активация позволяет значительно снизить время проведения синтеза CuFe_2O_4 : с 2 – 12 ч [32 – 35] до 5 – 15 мин [45, 46, 49].

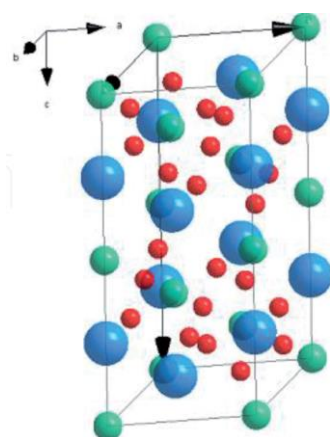
Таким образом, методы синтеза CuFe_2O_4 , основанные на соосаждении катионов меди и железа с микроволновой активацией, представляют большой интерес, благодаря снижению времени синтеза, сравнительно невысокой мощности СВЧ-излучения, развитой поверхности получаемых образцов и снижению ширины запрещенной зоны.

1.1.2 Синтез смешанных оксидных материалов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)

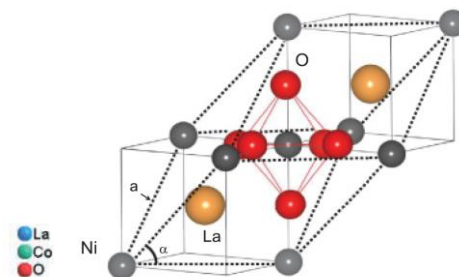
Перовскитоподобные смешанные оксиды типа LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) представляют интерес для изучения ввиду широкого спектра областей применения. Эти соединения используют при получении электронных и магнитных материалов [51 – 53], катализаторов [54, 55] и электродных материалов [56, 57]. Рассматриваемые смешанные оксиды на основе металлов триады железа позиционируют как перспективную альтернативу катализаторам очистки отходящих газов на основе благородных металлов [58 – 60]. В зависимости от природы металла M возможна различная структура описываемых смешанных оксидов (Рисунок 1.3).



LaFeO₃



LaCoO₃



LaNiO₃

Рисунок 1.3 – Элементарные ячейки смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni) [61 – 63].

Для LaFeO₃ характерны орторомбическая сингония и пространственная группа Pbnm [61], тогда как для LaCoO₃ и LaNiO₃ – ромбоэдрическая сингония и пространственная группа R $\bar{3}$ c [62, 63]. Лантан – достаточно большой катион, который необходим для придания стабильности структуре перовскита. Металл триады железа, в свою очередь, отвечает за каталитическую активность. Особенностью перовскитоподобных смешанных оксидов LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni) так же, как и в случае шпинелей CuFe₂O₄, является присутствие кислородных вакансий в кристаллической решетке. Наличие подобных точечных дефектов приводит к искажениям элементарной ячейки и отклонениям от кубической симметрии.

Описываемые смешанные оксиды, как уже было отмечено, перспективны как катализаторы очистки отходящих газов, в том числе от закиси азота. В данном разделе рассмотрим основные методы синтеза перовскитоподобных LaMO₃ (Fe, Co, Ni).

1.1.2.1 Методы синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) с использованием термического нагрева

Методы синтеза смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) также, как и в случае ферритов меди, могут быть подразделены на несколько групп (таблицы 1.7 – 1.9).

Таблица 1.7 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемых LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) для методов с введением органической добавки (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | | Ссылка |
|------------------|--|----------------------------------|-------------------------------------|--|------------|--------|
| | Время синтеза (без учета прокаливания) | Органическая добавка | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | E_g , эВ | |
| LaFeO_3 | ~1.5 ч | СТАВ | 10 – 18 ¹ | - | - | [64] |
| LaFeO_3 | ~6 ч + сушка 12 ч | Метанол + этиленгликоль | 50 ² | 22 | 2.0 | [65] |
| LaFeO_3 | - | Глицин | - | - | 3.9 | [66] |
| LaFeO_3 | - | Лимонная кислота | 32 ¹ | - | 2.1 | [67] |
| LaFeO_3 | - | Лимонная кислота + метанол | 42 ¹ | 11 | 2.2 | [68] |
| LaCoO_3 | ~2 ч | Глицин | 58 ² | 7 | - | [69] |
| LaCoO_3 | ~20 ч | Мочевина + Лимонная кислота | 33 ¹ | 15 | - | [70] |
| LaCoO_3 | 3 ч + сушка 12 ч | Лимонная кислота + этиленгликоль | - | 4 | - | [71] |
| LaNiO_3 | 12 ч | Лимонная кислота + этиленгликоль | 21 ¹ | - | - | [72] |
| LaNiO_3 | 4.5 ч | Лимонная кислота | - | - | 2.4 | [73] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным СЭМ

Таблица 1.8 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемых LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) для сольвотермального метода (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|------------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| | Осадитель/добавка | Время синтеза (без учета прокаливания) | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | |
| LaFeO_3 | Мочевина + поливинилпирролидон | 8 ч | 200 – 500 ² | - | [74] |
| LaCoO_3 | Этанол + лимонная кислота | 15 ч | 36 ¹ | - | [75] |
| LaNiO_3 | Изопропанол + глицерин | 8 ч | 14 ¹ | - | [76] |
| LaNiO_3 | Изопропанол + глицерин | 6 ч | <100 ² | 8 | [77] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным СЭМ

Таблица 1.9 – Основные данные о параметрах синтеза и характеристиках получаемых LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) для альтернативных методов (термический нагрев).

| Материал | Параметры синтеза | | Характеристики получаемого продукта | | Ссылка |
|------------------|--------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|--------|
| | Метод | Время синтеза (без учета прокаливания) | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | |
| LaFeO_3 | Спекание | 4 ч | 90^1 | - | [78] |
| LaFeO_3 | Спекание | 6 ч | $100 - 300^2$ | - | [79] |
| LaCoO_3 | Спекание | 40 ч | 100^2 | - | [80] |
| LaCoO_3 | Спекание | 6 ч | 38^1 | - | [81] |
| LaFeO_3 | Микроэмульсионный | 2 ч | 25^1 $4 - 32^3$ | - | [82] |
| LaFeO_3 | Ультразвуковая обработка | - | 25^2 | - | [83] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным СЭМ

³Размер частиц определен по данным ПЭМ

В таблице 1.7 приведены данные о методах синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) с использованием различных органических добавок. Основы этого метода были рассмотрены в разделе 1.1.1.1.

В работе [64] для синтеза LaFeO_3 использован цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ). Синтез феррита лантана с использованием указанной добавки занял 1.5 ч. При этом удалось получить продукт с достаточно малым размером кристаллитов 10 – 18 нм (таблица 1.7).

В [65] авторами получен LaFeO_3 с введением смеси метанола и этиленгликоля к нитратам на стадии синтеза. Процесс оказался достаточно продолжительным (18 ч без учета финальной стадии прокаливания). Размер частиц продукта оказался существенно больше, чем в работе [64]: 50 нм против 10 – 18 нм. Стоит заметить, что в работе [65] размер частиц определяли по данным СЭМ, а в [64] – по уравнению Шеррера. Полученный феррит лантана обладал самой высокой удельной поверхностью среди образцов, приведенных в таблице 1.7: $22 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как и в случае синтеза CuFe_2O_4 , для синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) характерно использование глицина, мочевины и лимонной кислоты [66 – 73]. Наиболее популярны синтезы с использованием именно лимонной кислоты. Размер кристаллитов при этом варьируется от 21 до 42 нм. Стоит отметить сравнительно низкие удельные поверхности получаемых образцов: 4 – $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Для всех работ характерна стадия высокотемпературного прокаливания при 600 – 900 °С для образования фазы перовскита. Заметим, что ширина запрещенной зоны получаемых образцов практически не зависит от используемой органической добавки и находится в интервале 2.0 – 2.4 эВ.

В таблице 1.8 представлена информация о сольвотермальных методах синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

В случае использования мочевины и поливинилпирролидона за 8 ч удается получить LaFeO_3 без примесей других фаз [74]. Нужно обратить внимание на

достаточно большой размер частиц получаемого продукта и широкий диапазон распределения частиц по размерам: 200 – 500 нм.

При использовании в качестве растворителя этанола и лимонной кислоты для синтеза LaCoO_3 в [75] время синтеза почти в 2 раза больше, по сравнению с работой [74]. Размер кристаллитов получаемого LaCoO_3 оказался равным 36 нм, но продукт содержал примеси фазы La_2O_3 .

Для синтеза LaNiO_3 успешно используют смесь изопропанола и глицерина в качестве растворителя [76, 77]. Время синтеза при этом равно 6 – 8 ч, размер кристаллитов не превышает 100 нм. Однако удельная поверхность получаемого LaNiO_3 невысока – 8 м²/г.

Сравнивая сольвотермальные методы синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) (таблица 1.8) и методики с использованием органических добавок (таблица 1.7), можно заключить, что последние являются более предпочтительными. Это связано с меньшей продолжительностью синтезов (основное время занимает сушка и прокаливание), их простотой в реализации и возможностью получать материалы с большей удельной поверхностью.

В таблице 1.9 обобщены альтернативные методы синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

В значительной степени распространен метод спекания. Он основан на взаимодействии порошков прекурсоров при высоких температурах до 1100 – 1200 °С.

В работах [78] и [80] в качестве прекурсоров использованы оксиды металлов для синтеза LaFeO_3 и LaCoO_3 , соответственно. В обоих случаях температура синтеза была около 900 – 1100 °С. Стоит отметить крайне высокую продолжительность синтеза в случае LaCoO_3 – 40 ч. Из-за высоких температур происходило спекание частиц, что отразилось на их размерах: 90 – 100 нм. При этом удалось получить фазы перовскитов без примесей отдельных оксидов.

В [79] в качестве прекурсоров для синтеза LaFeO_3 использованы соответствующие нитраты, а также хлорид и карбонат натрия. Температура синтеза

была ниже, чем в предыдущих работах: 500 – 700 °С. Для полученного феррита лантана характерно широкое распределение частиц по размерам: 100 – 300 нм.

В [81] для синтеза LaCoO_3 использованы соответствующие нитраты. Температура процесса спекания составила 850 °С. При этом удалось получить частицы с наименьшим размером по сравнению с предыдущими работами: 38 нм.

К другим альтернативным методам синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) следует отнести микроэмульсионный метод [82] и ультразвуковую обработку [83] (таблица 1.9).

Микроэмульсионный метод позволяет регулировать размеры получаемых частиц более тонко по сравнению с другими методами. Суть технологии заключается в приготовлении микроэмульсий солей соответствующих металлов с последующим добавлением к ним водного раствора щелочи либо аммиака. В результате этого происходит осаждение оксидов металлов, которые при дальнейшем прокаливании образуют фазу перовскита. В [82] предварительно готовили микроэмульсии хлоридов лантана и железа (III) с изооктаном. После этого эмульсии смешивали и добавляли к ним водный раствор аммиака в качестве осадителя. Синтез занял 2 ч, при этом образовался однофазный LaFeO_3 с размером кристаллитов 25 нм. Недостатком подобных методов является использование больших объемов органического растворителя для создания микроэмульсий.

В [83] использовали ультразвуковую обработку на стадии смешения реагентов для гомогенизации реакционной смеси и образования горячих точек за счет сжатия пузырьков жидкой фазы. В качестве прекурсоров брали нитраты лантана и железа (III). К их водному раствору добавляли поливинилпирролидон и щелочь до $\text{pH} = 11$. Для полученного феррита лантана характерен сравнительно небольшой размер кристаллитов – 25 нм.

1.1.2.2 Методы синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) с использованием микроволнового нагрева

Как и в случае ферритов меди, рассмотренных ранее, использование микроволновой обработки – это современное перспективное направление в синтезе LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni). Технологии в этой области можно подразделить на 2 группы:

- Микроволновая обработка в бытовых СВЧ-печах с введением различных добавок в смесь прекурсоров;
- Гидротермальная микроволновая обработка с добавлением осадителей.

Данные о микроволновых синтезах LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Основные данные о параметрах микроволнового синтеза и характеристиках получаемых LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

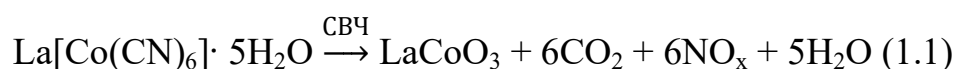
| Материал | Параметры синтеза | | | Характеристики получаемого продукта | | | Ссылка |
|------------------|-------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|--------|
| | Мощность, Вт | Время синтеза (без учета прокаливания), мин | Добавка/осадитель | Размер кристаллитов/частиц, нм | $A_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | E_g , эВ | |
| LaCoO_3 | 900 | 10 | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ | 16^1 | 27 | 3.0 | [84] |
| LaCoO_3 | 300 | 5 | Яблочная кислота | $10 - 25^1$ | - | - | [85] |
| LaCoO_3 | 720 | 30 | Лимонная кислота | 86^1 | - | - | [86] |
| LaFeO_3 | 720 | 30 | Лимонная кислота | 92^1 | - | - | [86] |
| LaNiO_3 | 720 | 30 | Лимонная кислота | 20^1 | - | - | [86] |
| LaNiO_3 | 360 – 900 | 30 | Лимонная кислота | $18 - 24^1$ | 11 – 25 | - | [87] |
| LaCoO_3 | 800 | 30 | Сажа | 1000^2 | - | - | [88] |
| LaFeO_3 | 500 | 180 | КОН + мочеви́на | $5000 - 15000^2$ | < 5 | - | [89] |

¹Размер кристаллитов определен по формуле Шеррера

²Размер частиц определен по данным СЭМ

Как видно по данным таблицы 1.10, в литературе преобладают методики синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni), где микроволновая обработка проводится в бытовых СВЧ-печах [84 – 88]. Как и при микроволновых синтезах CuFe_2O_4 (таблица 1.5), для данной технологии характерны сравнительно высокие мощности СВЧ-излучения: 720 – 900 Вт. При этом время СВЧ-обработки не превышает 30 мин.

В работе [84] для синтеза использовали добавку $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ для образования цианидного комплекса $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе. Полученный комплекс отфильтровывали и подвергали микроволновой обработке в домашней СВЧ-печи в условиях, указанных в таблице 1.10. Фаза перовскита LaCoO_3 образовывалась по следующей схеме:



Стоит отметить, что полученный образец обладал гораздо более высокой удельной поверхностью по сравнению с ферритами меди, полученными при таком же способе микроволновой обработки (таблица 1.5): $27 \text{ м}^2/\text{г}$ против $2 – 5 \text{ м}^2/\text{г}$.

В [85] в качестве органической добавки для синтеза LaCoO_3 использовали яблочную кислоту. В данной публикации авторами проведен синтез при меньшей мощности СВЧ-излучения по сравнению с другими публикациями, представленными в таблице 1.10, – 300 Вт. При этом удалось синтезировать однофазный LaCoO_3 за 5 мин с последующим прокаливанием при $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученный материал состоял из кристаллитов достаточно небольших размеров: $10 – 25 \text{ нм}$. Необходимо обратить внимание, что микроволновая обработка позволила повысить концентрацию кислородных вакансий в LaCoO_3 по сравнению с методикой без СВЧ-активации. Это способствовало увеличению константы скорости фотокаталитического разложения метилоранжа в присутствии данного материала: $8.7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ против $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

В работах [86, 87] синтезирован ряд перовскитоподобных LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) с использованием лимонной кислоты как добавки к водному раствору прекурсоров. Обратим внимание на то, что при синтезе LaFeO_3 и LaCoO_3 образовывались соединения с достаточно крупными кристаллитами: 86 – 92 нм, тогда как в случае LaNiO_3 этот показатель оказался равным 18 – 24 нм. Стоит опять отметить сравнительно высокую удельную поверхность получаемых материалов для данного метода: 11 – 25 $\text{м}^2/\text{г}$. В [87] дополнительно изучено влияние мощности СВЧ-излучения на размер кристаллитов и удельную поверхность получаемого LaNiO_3 (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Влияние мощности СВЧ-излучения на размер кристаллитов и удельную поверхность получаемого LaNiO_3 .

| Мощность, Вт | Размер кристаллитов, нм | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ |
|--------------|-------------------------|---|
| 360 | 18 | 11 |
| 540 | 24 | 8 |
| 720 | 20 | 25 |
| 900 | 22 | 7 |

По данным таблицы 1.11 видно, что размер кристаллитов и удельная поверхность проходят через максимум при мощности СВЧ-излучения 720 Вт.

В работе [88] представлена методика твердофазного синтеза LaCoO_3 с микроволновой обработкой в СВЧ-печи. В качестве добавки, повышающей поглощение микроволн, использовали сажу. Недостатком этой методики является достаточно крупный размер частиц получаемого материала – 1 мкм.

В работе [89] приведено описание гидротермального микроволнового синтеза LaFeO_3 . В качестве осадителей использована комбинация мочевины и КОН. При этом образовывался феррит лантана с достаточно низкой удельной поверхностью по сравнению с методами, где микроволновая обработка проводилась в домашней СВЧ-печи. Частицы продукта также оказались более крупными: 5 – 15 мкм. Оптимальное

время синтеза составило 3 ч, что значительно дольше, чем с использованием методик с домашней СВЧ-печью.

Сравнивая методы микроволнового синтеза между собой, можно заключить, что технологии на основе активации в домашней СВЧ-печи представляются более перспективными ввиду простоты реализации, быстроты синтеза, сравнительно высокой удельной поверхности получаемых материалов и более высокой концентрации кислородных вакансий. Если сопоставлять рассмотренные подходы с методиками на основе термического нагрева (таблицы 1.7 – 1.9), то видно, что микроволновые синтезы способны составить конкуренцию благодаря снижению времени подготовки образца перед прокаливанием с нескольких часов до 5 – 30 мин.

1.2 Разложение N_2O

Закись азота – один из сильнейших парниковых газов с потенциалом глобального потепления в 310 раз выше, чем у CO_2 , и в 15 раз выше по сравнению с CH_4 [90]. Выбросы N_2O в атмосферу имеют тенденцию к росту: к 2050 г. концентрация закиси азота в атмосфере может увеличиться на 100 %, по сравнению с 2013 г. [91].

Около 3.78 % общих выбросов N_2O (процессы нитрификации и денитрификации в почве в совокупности с выбросами промышленных производств) приходится на производства азотной кислоты [91]. Ее промышленное производство основано на процессе Оствальда (упрощенная схема приведена на Рисунке 1.3).

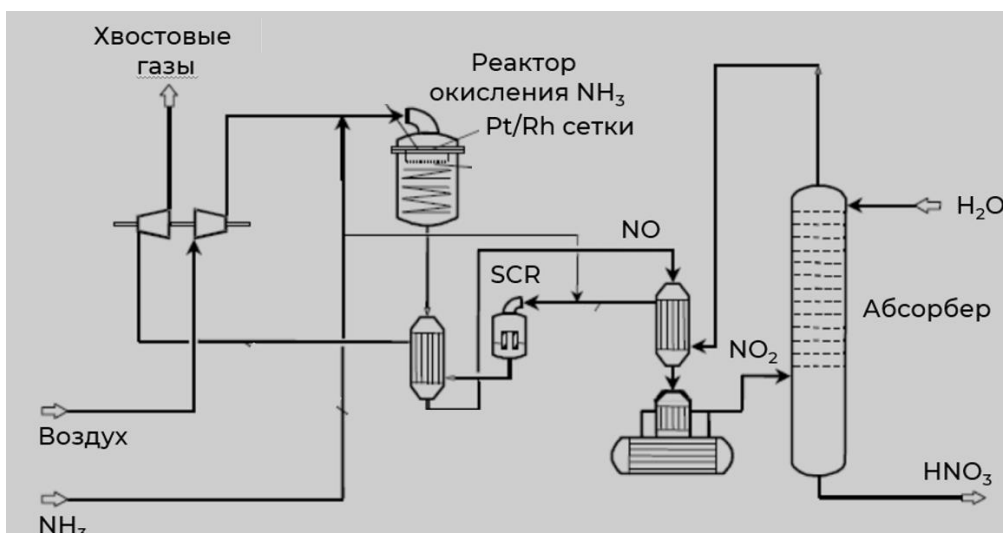
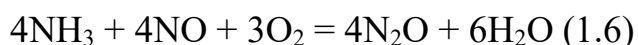


Рисунок 1.3 – Упрощенная схема производства азотной кислоты [92].

Когда аммиак окисляется в реакторе на Pt-Rh сетках, протекают следующие реакции:



Реакции (1.3) – (1.6) являются нежелательными. Закись азота образуется по реакциям (1.4) – (1.6). Образующийся N_2O далее не участвует в процессе получения азотной кислоты и выбрасывается в атмосферу вместе с хвостовыми газами. Объемы выбрасываемого N_2O зависят от условия проведения окисления аммиака в реакторе, а также от типа установленных сеток. По данным IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), реакторы, работающие под высоким давлением, способствуют наибольшим выбросам закиси азота: 12 кг N_2O /т азотной кислоты.

Существует 3 технологии предотвращения выбросов N_2O в атмосферу:

- Изменение состава самих Pt-Rh сеток, устанавливаемых в реактор окисления аммиака;
- Установка катализатора разложения N_2O в реакторе окисления аммиака после Pt-Rh сеток;
- Каталитическая очистка хвостовых газов после абсорбера.

Первый вариант приводит к необходимости замены уже установленных сеток, поэтому такое решение не является оптимальным. Гораздо более перспективными вариантами представляются каталитическое разложение закиси азота либо непосредственно в реакторе окисления аммиака после Pt-Rh сеток, либо после абсорбера. Рассмотрим далее существующие варианты катализаторов разложения N_2O .

1.2.1 Катализаторы разложения N_2O

Катализаторы на основе благородных металлов находят широкое применение в очистке отходящих газов, в том числе – от закиси азота. Имеется достаточно большое число работ, где показана высокая активность катализаторов на основе металлов платиновой группы в разложении N_2O [93 – 98]. Однако для подобных систем высокая активность сохраняется в низкотемпературном интервале (до 300 °С). Более того, стабильность материалов, содержащих металлы платиновой группы, снижается в присутствии водяного пара, кислорода, NO_x [99]. Указанные недостатки данных катализаторов в совокупности с высокой стоимостью препятствует их широкому внедрению.

В литературе описаны системы, позволяющие повысить стабильность металлов платиновой группы, что позволяет сохранять высокую активность вплоть до температур 1100 °С. Такие материалы относятся к гексаалюминатам и имеют общую формулу $AB_xAl_{12-x}O_{19-\alpha}$ (А: редкоземельные, щелочные и щелочноземельные элементы; В: Pt, Pd, Ru) [100, 101]. Однако эти системы уступают по активности

смешанным оксидам со структурой перовскита и шпинели. Перовскиты и шпинели на основе металлов триады железа являются перспективными катализаторами разложения закиси азота ввиду более низкой стоимости и активности при высоких температурах. В следующих разделах рассмотрим и проанализируем литературные данные о разложении N_2O в присутствии смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaMO_3$ (Fe, Co, Ni).

1.2.1.1 Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидных материалов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$

Как уже было отмечено ранее в разделе 1.1.1, ферриты находят применение в качестве катализаторов жидкофазного окисления. При этом работы, посвященные изучению их активности в процессах очистки отходящих газов, в том числе от закиси азота, немногочисленны. В работах [102] и [103] было показано, что феррит меди является наиболее активным по сравнению с ферритами других металлов в процессах удаления NO_x . В таблице 1.12 приведены основные сведения о процессе разложения N_2O в присутствии $CuFe_2O_4$.

Таблица 1.12 – Данные о разложении N_2O в присутствии смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$.

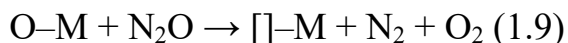
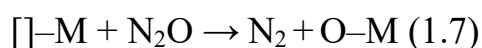
| Катализатор | Метод синтеза катализатора | Условия проведения процесса | T_{50}^1 , °C | Ссылка |
|-------------------|---|---|-----------------|--------|
| $CuFe_2O_4$ | С использованием органической добавки (мочевина) | 0.5% N_2O , 99.5% He GHSV ² = 80000 ч ⁻¹ | 575 | [104] |
| $SiO_2-CuFe_2O_4$ | С использованием органической добавки (лимонная кислота + глицерин) | 0.5% N_2O , 99.5% Ar WHSV ³ = 30000 мл/(г·ч) | 646 | [105] |
| $CuFe_2O_4$ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.5% N_2O , 99.5% Ar WHSV ³ = 30000 мл/(г·ч) | 627 | [106] |

¹Температура 50 %-й конверсии N_2O

²Объемная скорость подачи

³Расход N_2O в расчете на 1 г катализатора (весовая скорость подачи)

Russo с коллегами синтезировали массивный феррит меди с использованием мочевины в качестве органической добавки [104]. Данный катализатор способен работать при более низких температурах по сравнению с другими аналогами, приведенными в таблице 1.12. Авторами отмечено, что активными центрами исследованного катализатора являются кислородные вакансии в кристаллической решетке. Предложен следующий механизм разложения N_2O в присутствии синтезированного $CuFe_2O_4$:



Первоначально закись азота адсорбируется на кислородных вакансиях $[]-M$ с разрывом связи $N-O$ и заполнением вакансии: $O-M$ (уравнение (1.7)). Кислород из образовавшегося $O-M$ десорбируется либо по реакции (1.8) за счет рекомбинации с другим адсорбированным атомом кислорода, либо по реакции (1.9) за счет взаимодействия с N_2O . При этом не уточняется, какой именно металл (медь или железо) принимают участие в этом процессе.

Piscula со своей научной группой синтезировали как массивный $CuFe_2O_4$, так и композит, содержащий феррит меди – $SiO_2-CuFe_2O_4$ [105, 106]. В обоих случаях образцы синтезированы методом с использованием органической добавки – лимонной кислоты. Композит $SiO_2-CuFe_2O_4$ был сопоставлен по своей активности с композитами на основе ферритов других переходных металлов: $SiO_2-CuFe_2O_4$ и $SiO_2-CoFe_2O_4$ оказались наиболее активными. Авторы предполагают, что активными компонентами композита в разложении N_2O были $CuFe_2O_4$ и CuO . Массивный феррит меди работал при более низкой температуре по сравнению с композитным материалом, что связано с меньшим содержанием $CuFe_2O_4$ во втором случае.

Стоит отметить, что исследований, посвященных разложению закиси азота в присутствии ферритов меди не так много, несмотря на хороший потенциал таких систем. В описанных работах изучены CuFe_2O_4 , синтезированные только методом с введением органической добавки. Интересно проанализировать влияние метода синтеза на каталитическую активность феррита меди. Также остается неясным роль меди и железа в механизме разложения N_2O .

Роль меди и железа в механизме разложения закиси азота изучена для других систем – цеолитов. Так, в работе [107] показано, что разложение N_2O в присутствии цеолитов SSZ-13, модифицированных железом и медью, протекает с одновременным участием двух активных центров: Cu-O-Cu – для Cu-SSZ-13 и Fe-O-Fe – для Fe-SSZ-13 (Рисунок 1.4).

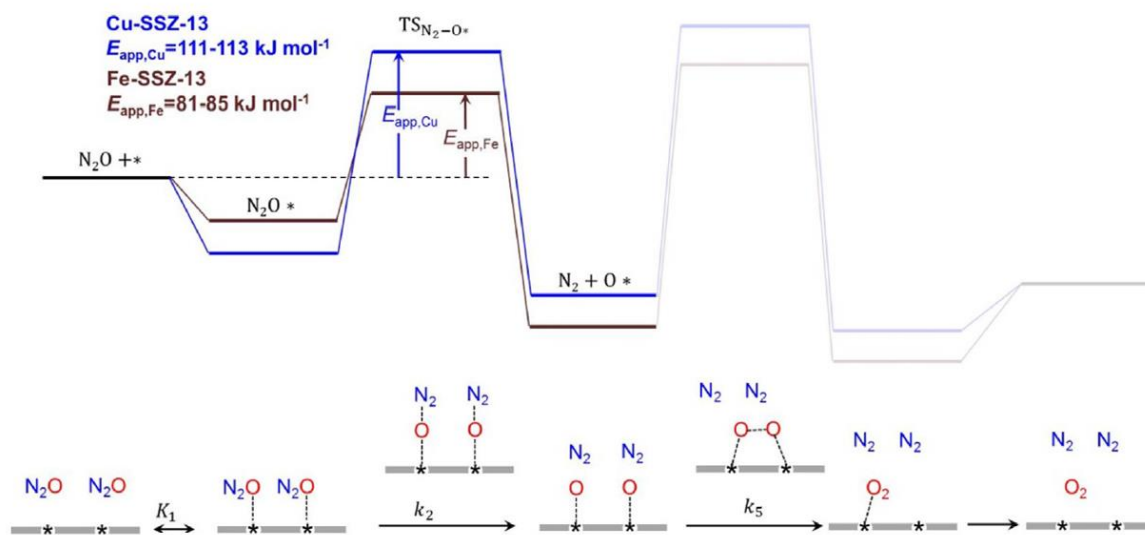


Рисунок 1.4 – Энергетический профиль реакции разложения N_2O для цеолита SSZ-13, модифицированного железом и медью [107].

Однако, как продемонстрировано в работе [108], для цеолитов MFI с высоким содержанием меди активными центрами в разложении N_2O являются изолированные ионы Cu^+ . В этом случае механизм может иметь следующий вид (Рисунок 1.5).

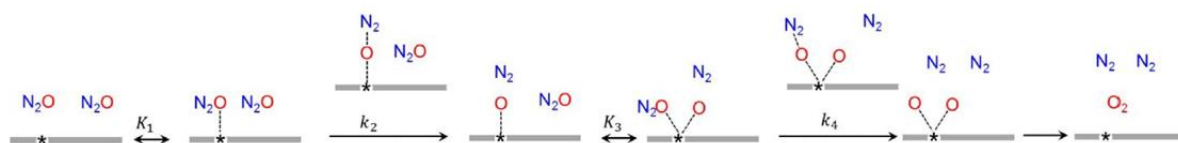


Рисунок 1.5 – Механизм разложения N_2O на изолированных активных центрах Cu^+ [107].

1.2.1.2 Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидных материалов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)

Смешанные оксиды со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) также, как и шпинелеподобные материалы, перспективны в качестве катализаторов разложения N_2O . Основные данные об их применении в данном процессе сведены в таблицу 1.13.

Таблица 1.13 – Данные о разложении N₂O в присутствии смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni).

| Катализатор | Метод синтеза катализатора | Условия проведения процесса | T ₅₀ ¹ , °C | Ссылка |
|--|---|---|-----------------------------------|--------|
| LaFeO ₃ | С использованием органической добавки (мочевина) | 0.5% N ₂ O, 99.5% He WHSV ² = 120000 мл/(г·ч) | 645 | [109] |
| LaFeO ₃ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.1% N ₂ O, 0.5% NO, 6% O ₂ , 15% H ₂ O, 78.4% He WHSV ² = 21428 мл/(г·ч) | 638 | [110] |
| LaFeO ₃ | Гидротермальный с микроволновой активацией | 100% N ₂ O WHSV ² = 10000 мл/(г·ч) GHSV ³ = 10000 ч ⁻¹ | 590 | [111] |
| La _{0.4} Sr _{0.6} FeO ₃ | Механохимический | 0.15% N ₂ O, 0.85% He WHSV ² = 3006000 – 20040000 мл/(г·ч) | 820 | [112] |
| LaCoO ₃ | С использованием органической добавки (мочевина) | 0.5% N ₂ O, 99.5% He WHSV ² = 120000 мл/(г·ч) | 455 | [109] |
| LaCoO ₃ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.1% N ₂ O, 0.5% NO, 6% O ₂ , 15% H ₂ O, 78.4% He WHSV ² = 21428 мл/(г·ч) | 592 | [110] |
| LaCoO ₃ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.1% N ₂ O, 0.5% NO, 6% O ₂ , 15% H ₂ O, 78.4% He WHSV ² = 21428 мл/(г·ч) GHSV ³ = 30000 ч ⁻¹ | 570 | [113] |
| Pd/LaCoO ₃ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.1% N ₂ O, 0.1% NO, 99.8% He WHSV ² = 21428 мл/(г·ч) | 480 | [114] |
| LaCoO ₃ | С использованием органической добавки (лимонная кислота) | 0.1% N ₂ O, 0.1% NO, 3% O ₂ , 0.5% H ₂ O, 96.3% He WHSV ² = 21428 мл/(г·ч) GHSV ³ = 10000 ч ⁻¹ | 531 | [115] |
| | С использованием органической добавки (этиленгликоль + метанол) | | 590 | |
| | Механохимический | | 467 | |
| LaNiO ₃ | Спекание | 0.1% N ₂ O, 0.5% NO, 2% O ₂ , 10% H ₂ O, 87.4% He GHSV ³ = 350000 ч ⁻¹ | 708 | [116] |
| | Соосаждение (NaOH) | | 675 | |
| | Соосаждение (Na ₂ CO ₃) | | 617 | |
| | Соосаждение (Na ₂ C ₂ O ₄) | | 617 | |

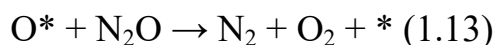
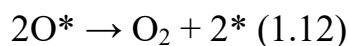
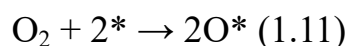
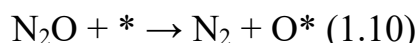
¹Температура 50 %-й конверсии N₂O

²Расход N₂O в расчете на 1 г катализатора (весовая скорость подачи)

³Объемная скорость подачи

Анализируя данные таблицы 1.13, видно, что в разложении N_2O изучены ферриты лантана, синтезированные 3 методами: с использованием органической добавки, соосаждение с микроволновой активацией и механохимический.

В работах [109] и [110] в качестве органических добавок при синтезе $LaFeO_3$ использовали мочевины и лимонную кислоту, соответственно. Видно, что температуры 50%-й конверсии N_2O близки. Однако стоит также иметь в виду, что условия проведения процесса различаются как по объемной скорости подачи, так и по составу сырьевого потока (таблица 1.13). В [109] дополнительно проведено сравнение активности $LaFeO_3$ и $LaCoO_3$. Показано, что введение кобальта в положение М структуры $LaMO_3$ позволяет снизить температуру 50%-й конверсии N_2O почти на 200 °С. Однако авторы не смогли объяснить причину этого явления. Стоит также отметить, что $LaCoO_3$ оказался активнее и двух других материалов: $LaMnO_3$ и $LaCrO_3$. Этот факт авторы связали со способностью металлов в положении М к восстановлению. По результатам ТПВ- H_2 ряд температур восстановления указанных смешанных оксидов следующий: $LaCoO_3 < LaMnO_3 < LaCrO_3$. Авторы полагают, что мобильность хемосорбированного кислорода изменяется противоположным образом. Это может вносить вклад в активность, если лимитирующей стадией процесса является десорбция кислорода с поверхности катализатора. Предложен следующий механизм процесса разложения N_2O :



В то же время остается неясной природа активных центров $LaFeO_3$ и $LaCoO_3$.

В исследовании [111] показано преимущество использования СВЧ-излучения при синтезе $LaFeO_3$ гидротермальным методом. Выдвинуто предположение, что

основной вклад в активность вносит удельная поверхность и количество хемосорбированного кислорода на поверхности LaFeO_3 . Стоит также отметить более низкую температуру 50%-й конверсии N_2O по сравнению с результатами других работ, исследовавших LaFeO_3 в этом процессе (таблица 1.13).

Механохимический метод синтеза $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_3$, использованный в работе [112], оказался пригоден для получения катализаторов разложения N_2O , работающих в высокотемпературной области. При этом стоит отметить сложность синтеза катализаторов и крайне высокую температуру прокаливания – $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

В работах [109 – 115] исследованы каталитические свойства LaCoO_3 в разложении N_2O . Преобладающим методом синтеза этих материалов было использование органических добавок: лимонная кислота, мочевины и смесь метанола с этиленгликолем. Стоит выделить тот факт, что в большинстве случаев катализаторы LaCoO_3 работают при более низких температурах по сравнению с LaFeO_3 : $455 - 590\text{ }^\circ\text{C}$ против $590 - 820\text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 1.13).

В [113] авторы рассуждают о природе активных центров в смешанных оксидах со структурой перовскита LaCoO_3 . Авторы выдвигают предположение, что активными центрами могут быть ионы Co^{2+} , Co^{3+} , а также кислородные вакансии. К похожему выводу пришли и авторы работы [117], где изучали разложение N_2O в присутствии Co_3O_4 . Авторы выдвинули гипотезу об окислительно-восстановительном механизме разложения закиси азота (Рисунок 1.6).

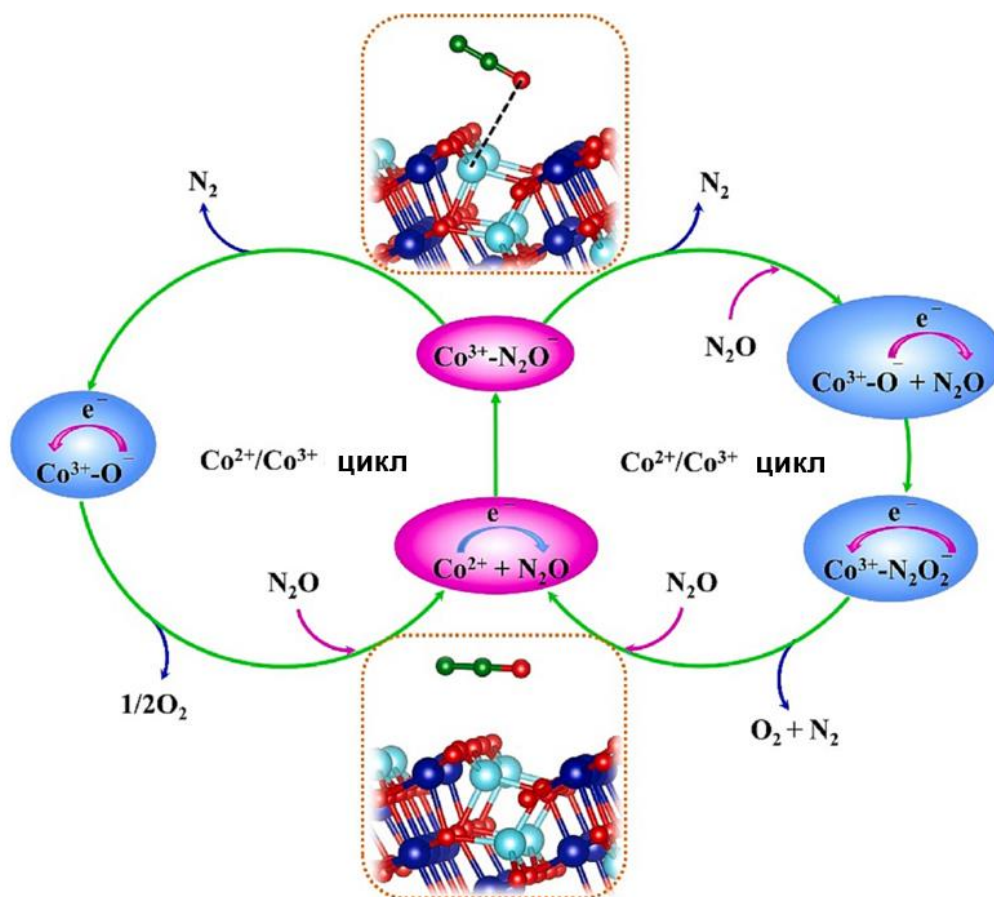


Рисунок 1.6 – Механизм разложения N₂O в присутствии Co₃O₄ [117].

Подобный механизм был подтвержден результатами DFT-расчетов. Согласно Рисунку 1.6, молекула N₂O первоначально адсорбируется на координационно-ненасыщенных ионах Co²⁺. При этом электронная плотность Co²⁺ смещается к N₂O с образованием Co³⁺-N₂O⁻. Далее происходит разрыв связи N-O. Образующийся при этом Co³⁺-O⁻ восстанавливается обратно до Co²⁺ за счет десорбции кислорода. Вклад ионов Co²⁺ в разложение N₂O отмечен и для цеолитов SSZ-13, модифицированных кобальтом (Рисунок 1.7) [107].

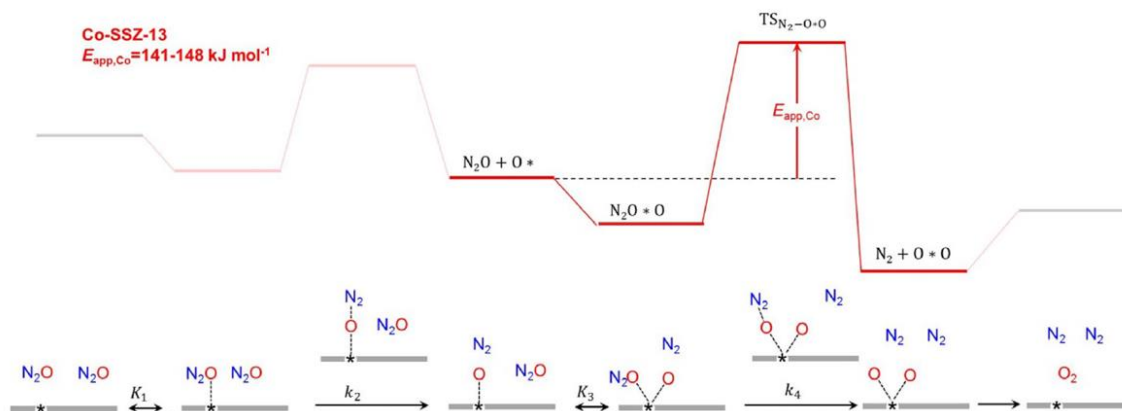


Рисунок 1.7 – Энергетический профиль реакции разложения N_2O для цеолита SSZ-13, модифицированного кобальтом [107].

Среди других работ, посвященных разложению N_2O в присутствии $LaCoO_3$, стоит выделить работу [114] (таблица 1.13). Авторами $LaCoO_3$ использован как носитель Pd. Это позволило повысить активность Pd, по сравнению с другим широко используемым носителем – Al_2O_3 . Однако это решение уступает по активности массивному $LaCoO_3$, не содержащему Pd, из работы [109].

В работе [116] исследована активность $LaNiO_3$ в разложении N_2O (таблица 1.13). Данный материал синтезирован разными способами. Наиболее эффективными оказались методики соосаждения катионов лантана и никеля карбонатом или оксалатом натрия. Отметим, что не было проведено сравнения с методами синтеза на основе органических добавок (лимонная кислота, мочевины, глицин).

1.3 Обобщение результатов литературного обзора

Подводя итог обзору литературы по теме синтеза смешанных оксидов, содержащих металлы триады железа, можно сделать следующие выводы:

- Методы соосаждения при атмосферном давлении, а также методики, основанные на введении органических добавок (лимонная кислота,

мочевина, глицин), являются перспективными для синтеза CuFe_2O_4 со сравнительно высокой удельной поверхностью (до $100 \text{ м}^2/\text{г}$);

- Использование СВЧ-активации при синтезе CuFe_2O_4 позволяет существенно снизить время синтеза. Среди известных в литературе вариантов микроволновой обработки стоит отметить гидротермальный. При это удается получать феррит меди с более развитой поверхностью по сравнению с технологиями на основе СВЧ-активации в микроволновых печах;
- Для синтеза LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) со структурой перовскита наиболее привлекательными являются методы с использованием различных органических добавок (лимонная кислота, мочевина, глицин). В сравнении с гидро- и сольвотермальными методиками введение органических добавок позволяет получать материалы с более развитой поверхностью и меньшим размером кристаллитов;
- Использование СВЧ-активации при синтезе LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) возможно в 2 вариациях: в микроволновых печах либо гидротермальный метод в автоклавах. Первый вариант требует значительно меньше временных затрат (не более 30 мин), тогда как гидротермально-микроволновый синтез занимает до 3 ч. Образцы, получаемые с СВЧ-активацией в микроволновых печах, также обладают более высокой удельной поверхностью: $20 \text{ м}^2/\text{г}$ против $5 \text{ м}^2/\text{г}$ и менее для образца, полученного гидротермально-микроволновым способом.

Анализируя существующие результаты исследований каталитической активности смешанных оксидов, содержащих металлы триады железа, в разложении N_2O приходим к следующим заключениям:

- Смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 крайне мало изучены в разложении N_2O ;

- На данный момент в рассматриваемой реакции изучены ферриты меди, синтезированные только с использованием органических добавок при термическом нагреве. Интересно исследовать эти материалы, полученные и методом соосаждения при атмосферном давлении, а также с использованием СВЧ-активации;
- Неясна роль меди и железа в механизме разложения N_2O , а также не изучена стабильность ферритов меди в присутствии водяного пара;
- Смешанные оксиды со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) изучены чуть больше. Однако непонятно, чем обусловлена разница в активности этих материалов в зависимости от металла в положении M. Также не установлено влияние природы органической добавки, вводимой на стадии синтеза. А среди изученных в этой реакции перовскитоподобных материалов в качестве органической добавки использованы только лимонная кислота и мочевины. В то же время перспективным является использование глицина, так как это способствует образованию фазы перовскита без примесей непрореагировавших оксидов [118];
- Отсутствуют исследования нанесенных $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O . Это направление перспективно, так как носитель позволит повысить дисперсность активной фазы перовскита и стабильность катализатора в присутствии водяного пара;
- Не изучено влияние СВЧ-активации в микроволновых печах при синтезе $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) на активность в разложении N_2O .

Глава 2. Экспериментальная часть¹

2.1 Перечень использованных реагентов и коммерческих носителей

Для синтеза всех катализаторов, описанных в настоящей работе, использованы реагенты, информация о которых приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Данные о реагентах, использованных для синтеза катализаторов.

| Реагент | Производитель | Чистота реагента |
|---|-------------------|------------------|
| $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Acros Organics | х.ч. |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Acros Organics | х.ч. |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Acros Organics | х.ч. |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Acros Organics | х.ч. |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | АО «ЛенРеактив» | х.ч. |
| Глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) | Acros Organics | х.ч. |
| Мочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) | Acros Organics | х.ч. |
| Лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | Компонент-Реактив | ч.д.а. |
| NaOH | Acros Organics | х.ч. |

Характеристики коммерческих носителей компании Saint-Gobain, использованных в настоящей работе, приведены в таблице 2.2.

¹ В этой главе использована независимая нумерация рисунков, таблиц и уравнений.

Таблица 2.2 – Данные о коммерческих носителях производства Saint-Gobain, использованных для синтеза катализаторов.

| Носитель | Сокращенное обозначение | Удельная площадь поверхности, м ² /г | Удельный объем пор, см ³ /г | Примечание |
|--|--------------------------------|---|--|--|
| ZrO ₂ тетрагональный | ZrO ₂ | 140 | 0.30 | - |
| ZrO ₂ -La ₂ O ₃ | ZrO ₂ -La | 124 | 0.24 | Содержание La ₂ O ₃ = 10.0 % масс. |
| ZrO ₂ -WO ₃ | ZrO ₂ -W | 130 | 0.25 | Содержание WO ₃ = 12.5 % масс. |
| γ-Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | 260 | 0.83 | - |
| SiO ₂ | SiO ₂ | 250 | 1.00 | - |

Для проведения каталитических экспериментов использовали N₂O (ос. ч.) 99.9999 %.

2.2 Методики синтеза исследуемых катализаторов

2.2.1 Методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe₂O₄

2.2.1.1 Методика синтеза массивных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe₂O₄ с использованием органических добавок при термическом нагреве

Первоначально готовили водный раствор нитратов меди и железа в мольном соотношении 1 : 2 (концентрации Cu²⁺ и Fe³⁺ равны 0.2 М и 0.4 М, соответственно). Параллельно готовили водный раствор органической добавки (глицин, мочеви́на,

лимонная кислота). Мольное соотношение добавка : ($\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) составило 5 : 1. Водный раствор органического соединения по каплям добавляли к водному раствору нитратов при постоянном перемешивании. Полученную смесь выпаривали при 120 °С и далее прокачивали при 600 °С в течение 5 ч по аналогии с синтезом смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) (подробно методика приведена ниже). Полученные материалы обозначили как CuFe_2O_4 -глищ.-5_1-ТН, CuFe_2O_4 -моч.-5_1-ТН, CuFe_2O_4 -лим.-5_1-ТН.

2.2.1.2 Методика синтеза массивных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 путем соосаждения катионов железа и меди при атмосферном давлении и термическом нагреве

Нитраты меди и железа растворяли в 60 мл дистиллированной воды в мольном соотношении 1 : 2 (концентрации Cu^{2+} и Fe^{3+} равны 0.2 и 0.4 М, соответственно) при постоянном перемешивании. К полученному раствору по каплям добавляли 30 мл 5 М NaOH для поддержания pH на уровне 12. Полученную суспензию темно-коричневого цвета выдерживали 3 ч при 80 °С и постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяли центрифугированием, сушили при 100 °С и прокачивали при 600 °С в течение 5 ч. Такая температура была необходима, чтобы катализаторы оказались стабильны при температуре процесса до 600–650 °С. Полученный образец обозначили как CuFe_2O_4 -CP-ТН.

2.2.1.3 Методика синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 путем соосаждения катионов железа и меди с использованием СВЧ-активации

Данный метод отличается от того, что описан в разделе 2.2.1.2 тем, что стадия выдержки суспензии, образовавшейся после добавления щелочи, проводится в

микроволновой установке Anton Paar. Данная установка представляет систему тefлоновых автоклавов, размещенных по кругу в специальном держателе. Для проведения процесса указывают уставку по температуре, время нагрева до заданной температуры, время выдержки при этой температуре и время охлаждения. Нагрев осуществляется регулированием мощности СВЧ-излучения в автоматическом режиме. Давление создается системой и равно 60 бар. В нашем случае суспензию переливают в тefлоновые автоклавы и подвергают микроволновой обработке с варьированием времени выдержки при заданной температуре (180 °C): 1, 30, 60 и 180 мин. Отметим, что время нагрева в условиях СВЧ-облучения до заданной температуры во всех случаях составляло 15 мин. Мощность СВЧ-излучения составила 300 Вт, температура выдержки – 180 °C, давление – 60 бар. После этого образовавшийся черный осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, сушили при 100 °C и прокаливали при 600 °C в течение 5 ч. Такая температура была необходима, чтобы катализаторы оказались стабильны при температуре процесса до 600–650 °C. Полученные образцы обозначали как CuFe₂O₄-CP-MW-X (X: 1, 30, 60, 180 мин). Для сравнения этим способом был получен и нанесенный образец. Все процедуры были аналогичны, только к суспензии, подвергаемой микроволновой обработке, добавляли носитель (ZrO₂-La) с тем расчетом, чтобы концентрация CuFe₂O₄ в готовом катализаторе была 20 % масс. Полученный образец обозначали как CuFe₂O₄ (20%)/ZrO₂-La-CP-MW-1. Время выдержки в СВЧ-поле 1 мин выбрано, как наиболее эффективное с точки зрения активности получаемой шпинели (будет показано в Главе 3).

2.2.2 Методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)

2.2.2.1 Методика синтеза массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) при термическом нагреве

Для синтеза массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) первоначально готовили водный раствор нитратов соответствующих металлов в мольном соотношении 1:1. Параллельно готовили водный раствор органической добавки (глицин), причем мольное соотношение добавка : $(\text{La}^{3+} + \text{M}^{n+})$ составило 5 : 1. Раствор органической добавки по каплям добавляли к раствору нитратов при постоянном перемешивании. Полученные смеси выпаривали при 120 °С, а образующийся при этом аморфный предшественник перовскита затем прокаливали при 600 °С в течение 5 ч. Синтезированные таким образом образцы обозначили как LaFeO_3 -глиц.-5_1-ТН, LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН и LaNiO_3 -глиц.-5_1-ТН.

Заметим, что также были проведены синтезы LaCoO_3 как наиболее активного катализатора в реакции разложения N_2O с варьированием мольного соотношения глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$: 5 : 1, 1 : 1 и 1 : 2. Полученные образцы обозначили как LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН, LaCoO_3 -глиц.-1_1-ТН и LaCoO_3 -глиц.-1_2-ТН. Для этого же материала варьировали и природу органической добавки (глицин, мочеви́на, лимонная кислота) при оптимальном соотношении добавка : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+}) = 5 : 1$. Полученные материалы обозначили как LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН, LaCoO_3 -моч.-5_1-ТН, LaCoO_3 -лим.-5_1-ТН. Кроме того, для LaCoO_3 -глиц.-ТН дополнительно выполнены синтезы с варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ при оптимальном соотношении глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+}) = 5 : 1$: 0.0 (соответствует Co_3O_4), 0.3, 0.7, 1.0 (соответствует однофазному LaCoO_3), 1.5, 2.0. Синтезированные образцы обозначили как La_xCoO_3 -глиц.-5_1-ТН (x: 0 для Co_3O_4 , 0.3, 0.7, 1.0 для LaCoO_3 , 1.5, 2.0).

2.2.2.2 Методика синтеза массивного LaCoO_3 с использованием СВЧ-активации

Водный раствор нитратов лантана и кобальта с глицином (мольное соотношение глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$ составило 5 : 1) готовили по методике, описанной в 2.2.2.1. Вместо стадии выпаривания при 120 °С полученную смесь переливали в керамический тигель, который далее помещали в центр микроволновой печи Midea AM720C4E-S. СВЧ-активацию проводили при мощности микроволнового излучения 900 Вт. Время СВЧ-активации составило 5 мин (выбрано в соответствии с работой [85]). После проведения СВЧ-активации полученный аморфный предшественник перовскита прокаливали при 600 °С в течение 5 ч. Объяснение выбора температуры прокаливания приведено в разделе 2.2.2.1. Полученный образец обозначили как LaCoO_3 -глиц.-5_1-MW-5.

2.2.2.3 Методика синтеза нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 при термическом нагреве

Для синтеза нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 сначала готовили водный раствор глицинового комплекса лантана и кобальта по методике, приведенной в 2.2.2.1. Массы нитратов определяли из расчета, что фазы перовскита LaCoO_3 в составе нанесенных образцов должно быть заданное количество: 10, 15, 20 или 25 % масс. Такой интервал концентраций фазы перовскита выбран, поскольку нанесенные смешанные оксиды LaCoO_3 проявляют высокую активность в каталитических процессах при концентрациях 10 % масс. и выше [119 – 121]. Носители пропитывали водным раствором глицинового комплекса. После этого полученную смесь сушили при 120 °С до полного испарения воды. Образовавшийся продукт прокаливали при 600 °С в течение 5 ч. Объяснение выбора температуры

прокаливания приведено в разделе 2.2.2.1. Полученные образцы обозначали как $\text{LaCoO}_3(\text{X}\%)/\text{Носитель-глиц.-5}_1\text{-ТН}$ (X%: 10%, 15%, 20% и 25%; Носитель: ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-La}$, $\text{ZrO}_2\text{-W}$, Al_2O_3 и SiO_2).

2.2.2.4 Методика синтеза нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 с использованием СВЧ-активации

Данная методика отличается от приведенной в разделе 2.2.2.3 отсутствием стадии выпаривания при 120 °С. Вместо нее проводилась СВЧ-активация в микроволновой печи Midea AM720C4E-S (см. раздел 2.2.2.2). Полученный образец обозначили как $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-глиц.-5}_1\text{-MW-5}$.

2.3 Характеризация синтезированных материалов физико-химическими методами анализа

2.3.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы всех порошковых образцов измеряли на дифрактометре Empyrean (PANalytical) с использованием никелевого фильтра (CuK_α -излучение) и линейного детектора X'Celerator. Образец помещали в специальный кремниевый держатель, не допускающий появления собственных дифракционных пиков, и проводили измерения в геометрии Брэгга-Брентано (съемка на отражение) в области углов 2θ 10°–80° при комнатной температуре.

Размер кристаллитов d определяли по формуле Шеррера:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

где $k = 1$;

λ – длина волны медного излучения $\text{CuK}_\alpha = 0.1541$ нм;

β – полуширина пика, рад.;

θ – дифракционный угол, рад.

Идентификацию пиков проводили с использованием Кембриджской базы данных ICDD.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологию и средний размер частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия), оснащенного энерго-дисперсионным анализатором INCA – Energy 450 (Oxford Instruments, Англия), прибор позволяет задавать энергию электронов в диапазоне 0.2–30 кВ. Катод представляет собой нагревательный элемент из гексаборида лантана LaB_6 .

Для исследования небольшое количество образца (менее 1 мг) наносили на токопроводящий скотч, находящийся на полированных алюминиевых подложках, и помещали в камеру микроскопа. Камеру откачивали до остаточного давления 10^{-6} мм. рт. ст. После этого образцы подвергались воздействию электронного пучка, энергия первичных электронов составляла 3–10 кэВ, ток менялся в пределах 2–40 пА. Фокусное расстояние электронного пучка варьировалось в диапазоне от 5 до 15 мм.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Морфологию и размер частиц также дополнительно анализировали с использованием просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-2100 JEOL (Токио, Япония).

2.3.4 Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота

Текстурные характеристики образцов определяли из данных изотерм адсорбции-десорбции N_2 , измеренных на установке «ASAP 2020 Plus» фирмы «Micromeritics» при 77 К в соответствии с международным стандартом ISO 9277-2010 «Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method».

Удельную поверхность образцов (A_{BET}) рассчитывали по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (BET method). Интервал относительных давлений p/p_0 выбирался в соответствии с ISO 9277-2010. Общий объем пор определяли при $p/p_0 = 0.99$. Распределение мезопор по размерам рассчитывали из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета – Джойнера – Халенды (BJH) с использованием стандартной толщины адсорбционной пленки по Гаркинсу–Джура (Harkins and Jura).

2.3.5 ИК-спектроскопия диффузного отражения

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET «Protege» 460, оснащенный приставкой диффузного отражения, в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Перед измерением спектров все образцы были разбавлены CaF_2 (для увеличения отражательной способности) и обработаны в

вакууме при 400 °С и давлении 10^{-3} Торр в течение 2 ч (скорость нагрева 5 °/мин) для удаления физически адсорбированных газов и воды. Адсорбцию СО проводили при комнатной температуре и равновесном давлении 14 – 15 Торр. Интенсивность полос в спектрах выражали в единицах Кубелки-Мунка. Сбор и обработку данных проводили с использованием программы OMNISC. Спектры адсорбированных газов представляли в виде разницы записанными после и до адсорбции.

2.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

РФЭ-спектры измеряли на приборе «PREVAC EA15». В качестве источника излучения использован алюминиевый катод $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). При измерении спектров давление не превышало 5×10^{-9} мбар. Шкала энергий связи была предварительно откалибрована с использованием сигналов $Ag3d5/2$ (368.3 эВ) и $Au4f7/2$ (84.0 эВ) серебряной и золотой пленок, соответственно.

Порошковые образцы закрепляли на двухстороннем проводящем скотче.

Для учета явления поверхностной зарядки сигнал $C1s$ (284.8 эВ) от углеродных отложений на поверхности образца был использован в качестве внутреннего стандарта.

2.4 Каталитические эксперименты по разложению N_2O

Разложение закиси азота проводили на лабораторной установке. Катализатор массой 0.1 г (фракция 0.1 – 0.14 мм) разбавляли равным объема кварца той же фракции и помещали в кварцевый реактор проточного типа диаметром 4 мм с печным обогревом. Продукты анализировали с использованием газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000. Эксперименты проводили при объемной скорости подачи N_2O 3000 $ч^{-1}$ и 18000 $ч^{-1}$.

Конверсию N_2O определяли, исходя из того, что реакция протекает с изменением количества моль:

$$x = \frac{2 \frac{C_0 - C_i}{C_0}}{(3 - \frac{C_0 - C_i}{C_0})} \quad (2.2)$$

где x – конверсия N_2O ;

C_0 – начальная концентрация N_2O ;

C_i – текущая концентрация N_2O .

Скорость разложения N_2O (ммоль/(г·ч)) определяли по следующей формуле:

$$P = \frac{F \cdot x}{22.4 \cdot m} \quad (2.3)$$

где F – подача N_2O , мл/ч;

m – загрузка катализатора, равная 0.1 г.

В экспериментах с добавлением 10 % водяного пара поток N_2O барботировали через дистиллированную воду в склянке Дрекселя, нагретой до 60 °С (давление насыщенных паров воды при этой температуре равно 149.4 мм рт. ст.). Отметим, что в подобных экспериментах сырьевой поток состоял из 10 % водяного пара и 90 % N_2O . Для подтверждения концентрации водяного пара в сырьевом потоке использован весовой метод. Для этого сырьевой поток пропускали в течение 12 ч через слой предварительно высушенного силикагеля. По приросту массы силикагеля определяли количество поглощенной воды и далее вычисляли концентрацию водяного пара в сырьевом потоке при известном расходе потока N_2O .

Кинетику разложения N_2O изучали при малых конверсиях (до 10 – 15 %) по методике, предложенной в работе [113] для проточного реактора. Константу скорости

определяли в соответствие с этим же литературным источником по следующей формуле:

$$k = \frac{Q_0}{m} \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \quad (2.4)$$

где Q_0 – объемный расход N_2O , л/с;

m – загрузка катализатора, г.

Скорость разложения N_2O в расчете на 1 г катализатора в области малых конверсий определяли следующим образом:

$$r = k \frac{F_{N_2O} x}{Q_0} \quad (2.5)$$

где F_{N_2O} – мольный расход N_2O , моль/с;

Для расчета скорости разложения N_2O в расчете на 1 м^2 поверхности катализатора правую часть уравнения (2.6) делили на удельную поверхность соответствующего катализатора.

2.5 Расчет погрешности определения конверсии N_2O и активности катализаторов

Для расчета погрешности определения конверсии N_2O использованы методики, описанные в [122, 123]. Для этого были проведены 17 анализов продуктовой смеси на выходе из реактора. Для экспериментов взят стабильный катализатор $LaCoO_3$ -глиц.-ТН. Температура и объемная скорость подачи равны $420 \text{ }^\circ\text{C}$ и 3000 ч^{-1} , соответственно. Конверсия N_2O рассчитана по формуле (2.2), результаты сведены в таблицу 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты определения конверсии N₂O в присутствии катализатора LaCoO₃-глиц.-ТН.

| № п/п | Конверсия N ₂ O, % |
|-------|-------------------------------|
| 1 | 60 |
| 2 | 60 |
| 3 | 61 |
| 4 | 61 |
| 5 | 60 |
| 6 | 61 |
| 7 | 61 |
| 8 | 62 |
| 9 | 61 |
| 10 | 60 |
| 11 | 61 |
| 12 | 59 |
| 13 | 60 |
| 14 | 60 |
| 15 | 60 |
| 16 | 61 |
| 17 | 60 |

По данным таблицы 2.3 вычислены параметры, приведенные в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные статистические параметры для расчета погрешности определения конверсии N₂O.

| Параметр | Значение |
|--|----------|
| Среднее арифметическое: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ | 61 |
| Дисперсия: $\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}$ | 0.74 |
| Среднеквадратичное отклонение: $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$ | 0.86 |
| Доверительный интервал $\varepsilon = t \cdot \sigma$ | 1.81 |

x – конверсия N₂O из таблицы 2.3; n – число экспериментов, равное 17; t – коэффициент Стьюдента, равный 2.11 (при n = 17 и надежности 95 %).

Таким образом, погрешность определения конверсии N_2O составляет $\pm 2\%$. При аналогичном расчете скорости разложения N_2O через конверсию по формуле (2.3) получим, что погрешность определения скорости разложения N_2O составляет ± 2 ммоль N_2O / (г(кат.)·ч).

2.6 Каталитические эксперименты по гидрированию CO_2

Эксперименты по исследованию каталитической активности синтезированных образцов в реакции гидрирования CO_2 проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Реактор представлял собой полый цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 мм и термопарой, размещенной в нижней части. Давление в установке регулировалось пневматическим мембранным клапаном.

Загрузка катализатора составляла 0.3 г. Для экспериментов использована фракция катализатора с размером гранул 0.25–0.5 мм. Перед загрузкой в реактор образец смешивали с кварцем той же фракции. Массовое соотношение катализатор : кварц было равным 1:2. Суммарный поток реакционной смеси H_2 и CO_2 составлял 18 мл/мин, соотношение компонентов – 2:1, соответственно. Перед катализом образец был восстановлен при температуре 500 °С в токе водорода со скоростью 50 мл/мин.

Анализ продуктов реакции проводился on-line с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000, оснащенного тремя детекторами по теплоёмкости, одним пламенно-ионизационным детектором, насадочными колонками Mss316 NaX 80/100 меш 2м*2мм, HayeSepR 80/100 меш 1м*2мм, Mss316HayeSepQ 80/100 меш 2м*2мм и капиллярной колонкой MXT®-AluminaBOND/MAPD 30м*0,53мм.

Конверсию CO_2 определяли по формуле (2.6):

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{(C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + 2 \cdot C_{\text{C}_2} + 3 \cdot C_{\text{C}_3} + 4 \cdot C_{\text{C}_4} + 5 \cdot C_{\text{C}_5} + 6 \cdot C_{\text{C}_6})}{(C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + 2 \cdot C_{\text{C}_2} + 3 \cdot C_{\text{C}_3} + 4 \cdot C_{\text{C}_4} + 5 \cdot C_{\text{C}_5} + 6 \cdot C_{\text{C}_6})} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где C_{CO} – концентрация CO на выходе из реактора, %;

C_{CH_4} – концентрация CH_4 на выходе из реактора, %;

C_{C_2} – концентрация углеводородов C_2 на выходе из реактора, %;

C_{C_3} – концентрация углеводородов C_3 на выходе из реактора, %;

C_{C_4} – концентрация углеводородов C_4 на выходе из реактора, %;

C_{C_5} – концентрация углеводородов C_5 на выходе из реактора, %;

C_{C_6} – концентрация углеводородов C_6 на выходе из реактора, %;

C_{CO_2} – концентрация углеводородов CO_2 на выходе из реактора, %.

Скорость превращения CO_2 в расчете на загрузку катализатора вычисляли по формуле (2.7):

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{CO}_2}}{22.4 \cdot m} \quad (2.7)$$

где F_{CO_2} – расход CO_2 , л/ч;

m – загрузка катализатора, кг;

x_{CO_2} – конверсия CO_2 , %.

Селективность по каждому из продуктов определяли по формуле (2.8):

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

где C_i – концентрация i -го продукта в смеси на выходе из реактора, %.

Глава 3. Обсуждение результатов²

3.1 Перечень синтезированных образцов

В настоящей работе синтезированы несколько серий образцов массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni). В пределах каждой серии варьировали метод (с использованием органических добавок либо соосаждение) и параметры синтеза, способ нагрева, а также природу носителя. Описание перечня полученных в данной работе образцов приведено в таблицах 3.1 – 3.3. Смешанные и нанесенные оксиды со структурой перовскита LaCoO_3 и $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$ изучены подробнее ввиду большей активности в разложении N_2O .

Таблица 3.1 – Перечень синтезированных массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 .

| Образец | Метод синтеза | Термическая обработка | Раздел с описанием синтеза |
|--|---------------------------------------|--|----------------------------|
| CuFe_2O_4 -глиц.-5_1-ТН | С использованием органических добавок | Прокаливание при 600 °С в течение 5 ч в муфельной печи | 2.2.1.1 |
| CuFe_2O_4 -моч.-5_1-ТН | | | 2.2.1.2 |
| CuFe_2O_4 -лим.-5_1-ТН | | | 2.2.1.3 |
| CuFe_2O_4 -СР-ТН | Соосаждение | | |
| CuFe_2O_4 -СР-MW-X (X, мин: 1, 30, 60, 180) | Соосаждение с СВЧ-активацией | | |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-СР-MW-1}$ | | | |

² В этой главе использована независимая нумерация рисунков, таблиц и уравнений.

Таблица 3.2 – Перечень синтезированных массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

| Образец | Метод синтеза | Термическая обработка | Раздел с описанием синтеза |
|---|---|--|----------------------------|
| LaFeO_3 -глиц.-5_1-ТН | С использованием глицина как органической добавки | Прокаливание при 600 °С в течение 5 ч в муфельной печи | 2.2.2.1 |
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН | | | |
| LaCoO_3 -глиц.-1_1-ТН | С варьированием мольного соотношения глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$ | | |
| LaCoO_3 -глиц.-1_2-ТН | | | |
| LaCoO_3 -моч.-5_1-ТН | С варьированием природы органической добавки | | |
| LaCoO_3 -лим.-5_1-ТН | | | |
| La_xCoO_3 -глиц.-ТН (x: 0 для Co_3O_4 ; 0.3; 0.7; 1 для LaCoO_3 ; 1.5; 2.0) | С варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ | | |
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-MW-5 | С использованием СВЧ-активации в микроволновой печи | | 2.2.2.2 |
| LaNiO_3 -глиц.-5_1-ТН | С использованием глицина как органической добавки | | 2.2.2.1 |

Температура прокаливания выбрана по двум причинам. Во-первых, процесс разложения N_2O проводили при 600 – 650 °С, поэтому надо было гарантировать стабильность исследуемых материалов при этих температурах. Во-вторых, по результатам анализа литературы выявлено, что фаза перовскита при синтезе по подобным методикам образуется при температурах не ниже 600 °С [85].

Таблица 3.3 – Перечень синтезированных нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 .

| Образец | Метод синтеза | Термическая обработка | Раздел с описанием синтеза |
|--|--|--|----------------------------|
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -глищ.-5_1-ТН | Пропитка | Прокаливание при 600 °С в течение 5 ч в муфельной печи | 2.2.2.3 |
| $\text{LaCoO}_3(10\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(15\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(25\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -W-глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -глищ.-5_1-ТН | | | |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{SiO}_2$ -глищ.-5_1-ТН | Пропитка с СВЧ-активацией в микроволновой печи | | 2.2.2.4 |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2$ -La-глищ.-5_1-MW-5 | | | |

3.2 Результаты физико-химических методов анализа полученных образцов

3.2.1 Физико-химические свойства массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4

Сначала было необходимо сравнить 2 подхода к синтезу ферритов меди: с использованием органических добавок и метод соосаждения катионов меди и железа. На Рисунке 3.1 приведены дифрактограммы образцов CuFe_2O_4 , полученных соответствующими методами.

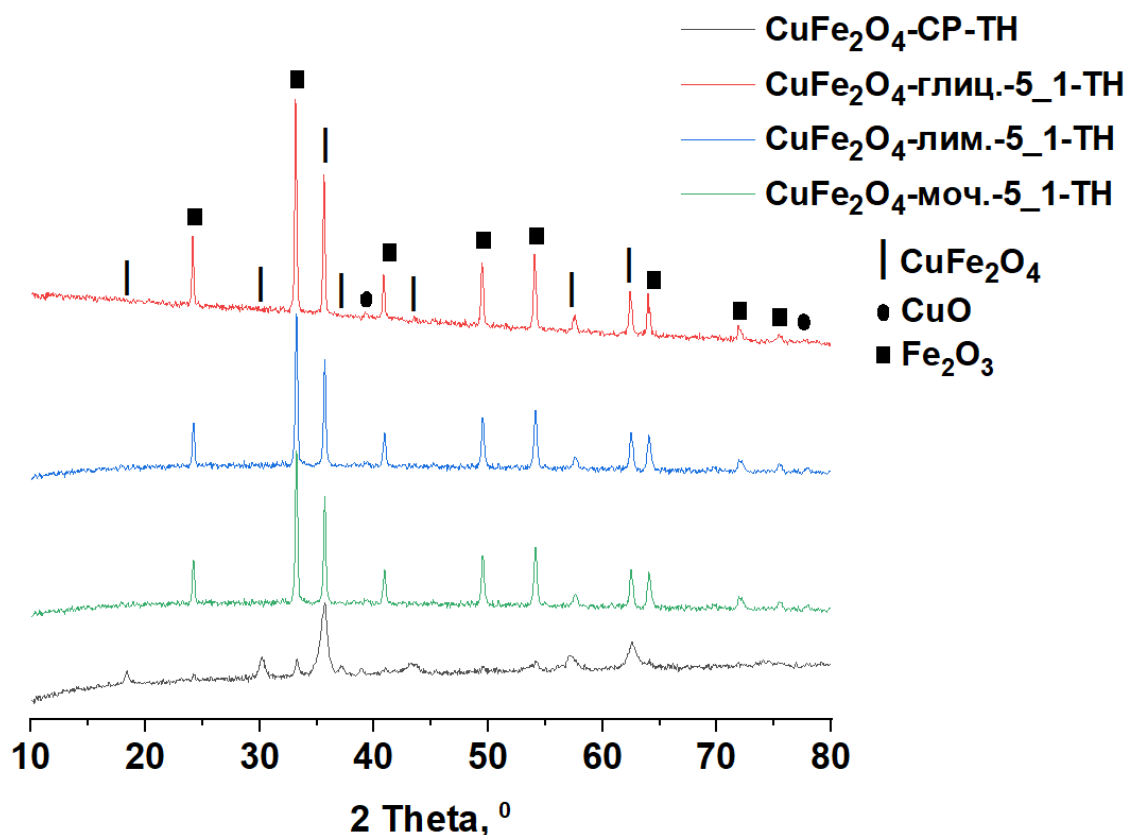


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы ферритов меди, полученных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

Метод соосаждения позволил получить тетрагональный CuFe₂O₄ (JCPDS 34-0425) с наименьшим количеством примесей оксидов: α-Fe₂O₃ (JCPDS 89-0529) и CuO (JCPDS 45-0973). Для образцов, синтезированных с использованием глицина, мочевины и лимонной кислоты, характерны интенсивные пики, соответствующие оксидам меди (II) и железа (III). Для описываемых образцов были определены размеры кристаллитов (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Размеры кристаллитов ферритов меди, синтезированных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

| Образец | Размер кристаллитов, нм |
|--|-------------------------|
| CuFe ₂ O ₄ -глиц.-5_1-ТН | 34 |
| CuFe ₂ O ₄ -моч.-5_1-ТН | 30 |
| CuFe ₂ O ₄ -лим.-5_1-ТН | 30 |
| CuFe ₂ O ₄ -СР-ТН | 12 |

Можно заключить, что метод соосаждения позволяет получить феррит меди с меньшим в 2.5 раз размером кристаллитов по сравнению с методиками с использованием органических добавок.

Данные об удельных поверхности и объеме пор описываемых образцов сведены в таблицу 3.5. Распределение пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота показаны на Рисунках 3.2 и 3.3.

Таблица 3.5 – Данные об удельных поверхности и объеме пор ферритов меди, синтезированных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

| Образец | $A_{\text{вст}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|--|--|---|
| CuFe ₂ O ₄ -глиц.-5_1-ТН | 13 | 0.07 |
| CuFe ₂ O ₄ -моч.-5_1-ТН | 9 | 0.07 |
| CuFe ₂ O ₄ -лим.-5_1-ТН | 10 | 0.05 |
| CuFe ₂ O ₄ -СР-ТН | 33 | 0.18 |

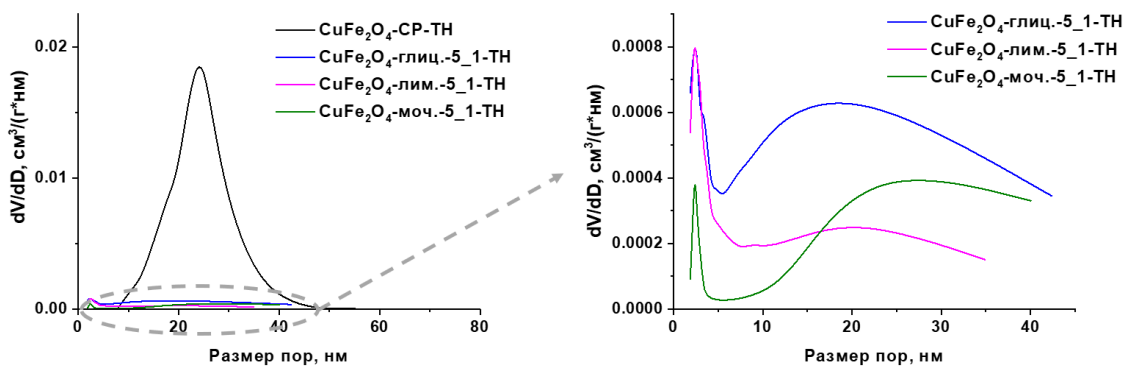


Рисунок 3.2 – Распределение пор по размерам для ферритов меди, синтезированных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

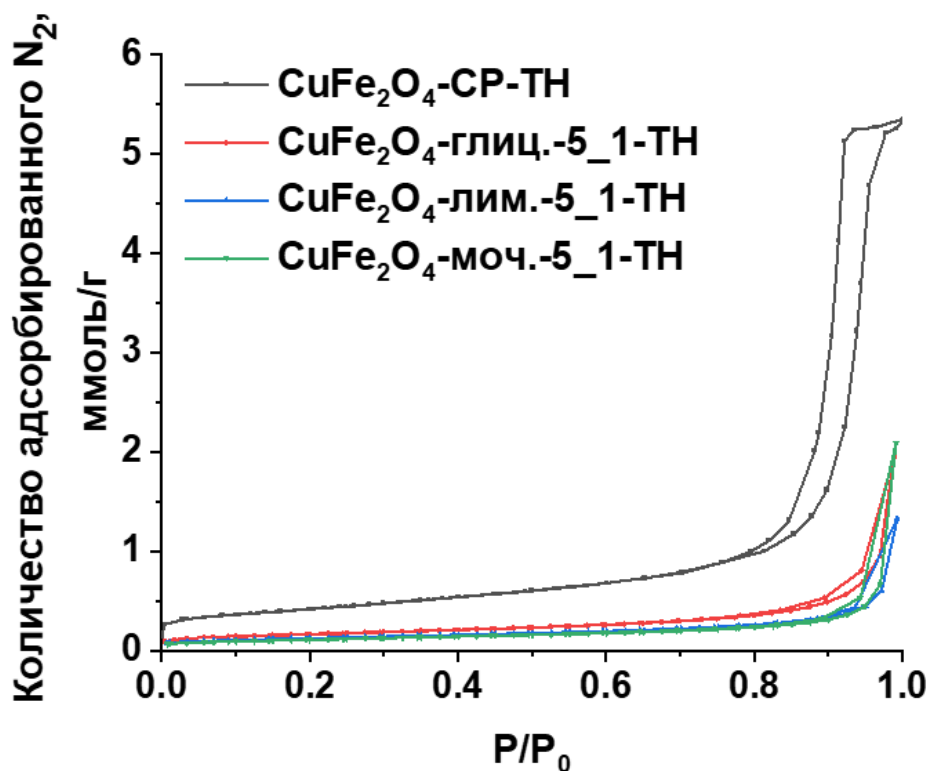


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для ферритов меди, синтезированных с использованием органических добавок и методом соосаждения.

Из данных таблицы 3.5 можно сделать вывод, что метод соосаждения позволяет получить феррит меди с удельной поверхностью в 3 раза больше, чем у образцов, синтезированных с использованием органических добавок. Удельный объем пор

CuFe_2O_4 -CP-TH оказался в 2.6 – 3.6 раз больше, по сравнению с ферритами, полученными с добавлением органических добавок. Для образца, полученного соосаждением, характерно смещение пика распределения пор по размерам в сторону более широких мезопор (Рисунок 3.2).

Поскольку метод соосаждения позволил получить феррит меди с меньшим количеством примесей других фаз, меньшим размером кристаллитов и лучшими текстурными свойствами, было решено усовершенствовать эту методику. Для этого вместо выдержки суспензии при 80 °С 3 ч была проведена СВЧ-активация при гидротермальных условиях в системе Anton Paar (раздел 2.2.1.3). На Рисунке 3.4 приведено сравнение дифрактограмм ферритов меди, полученных микроволновым методом, с образцом, синтезированным по классической методике соосаждения.

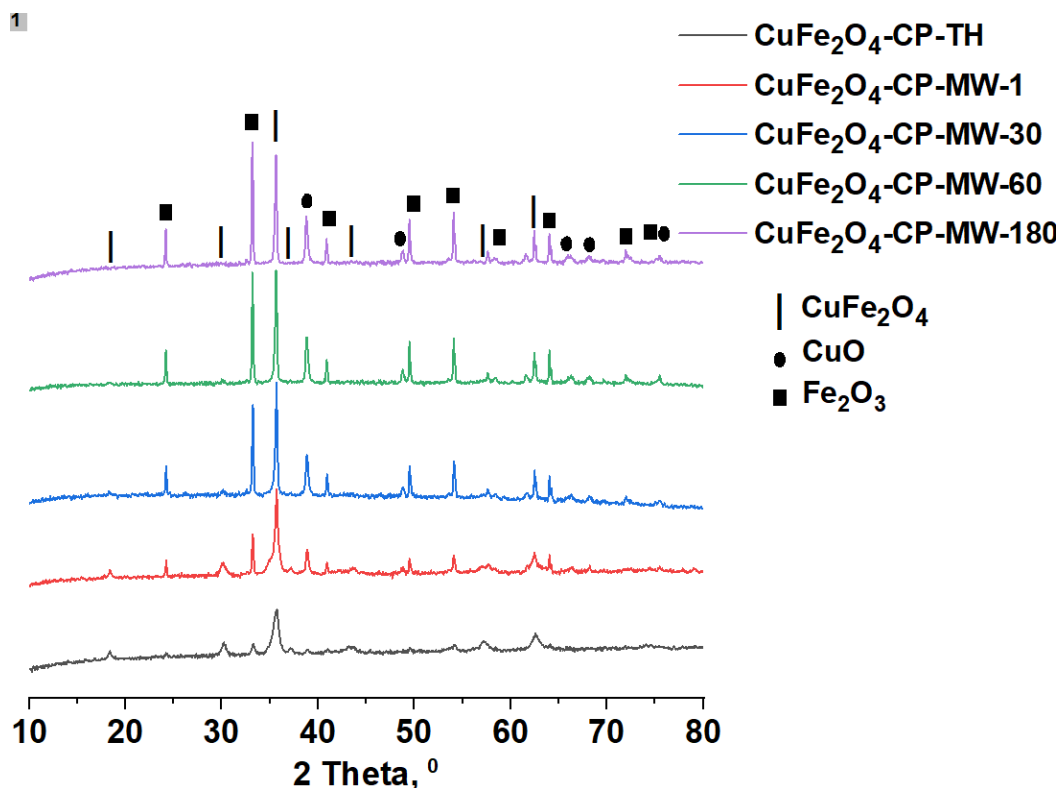


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

Отметим, что образцы, полученные с использованием микроволновой обработки, содержат примеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-0529) и CuO (JCPDS 45-0973), как и феррит меди, полученный при термическом нагреве. С увеличением времени СВЧ-активации происходит рост кристаллов этих оксидов – пики становятся более интенсивными. Наименее интенсивные пики примесных фаз характерны для времени СВЧ-активации 1 мин. Сравнение размеров кристаллитов CuFe_2O_4 для описываемых образцов приведено в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Размеры кристаллитов ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

| Образец | Размер кристаллитов, нм |
|--|-------------------------|
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ | 13 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-30}$ | 31 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-60}$ | 35 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-180}$ | 40 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$ | 12 |

Данные таблицы 3.6 свидетельствуют о том, что с повышением времени СВЧ обработки увеличивается размер кристаллитов CuFe_2O_4 . Наименьший размер кристаллитов характерен для образца с временем СВЧ-активации 1 мин – 13 нм. Для образца, полученного при термическом нагреве, размер кристаллитов оказался сопоставим.

Рост кристаллов примесных фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO виден и на ПЭМ-снимках образцов (Рисунок 3.5).

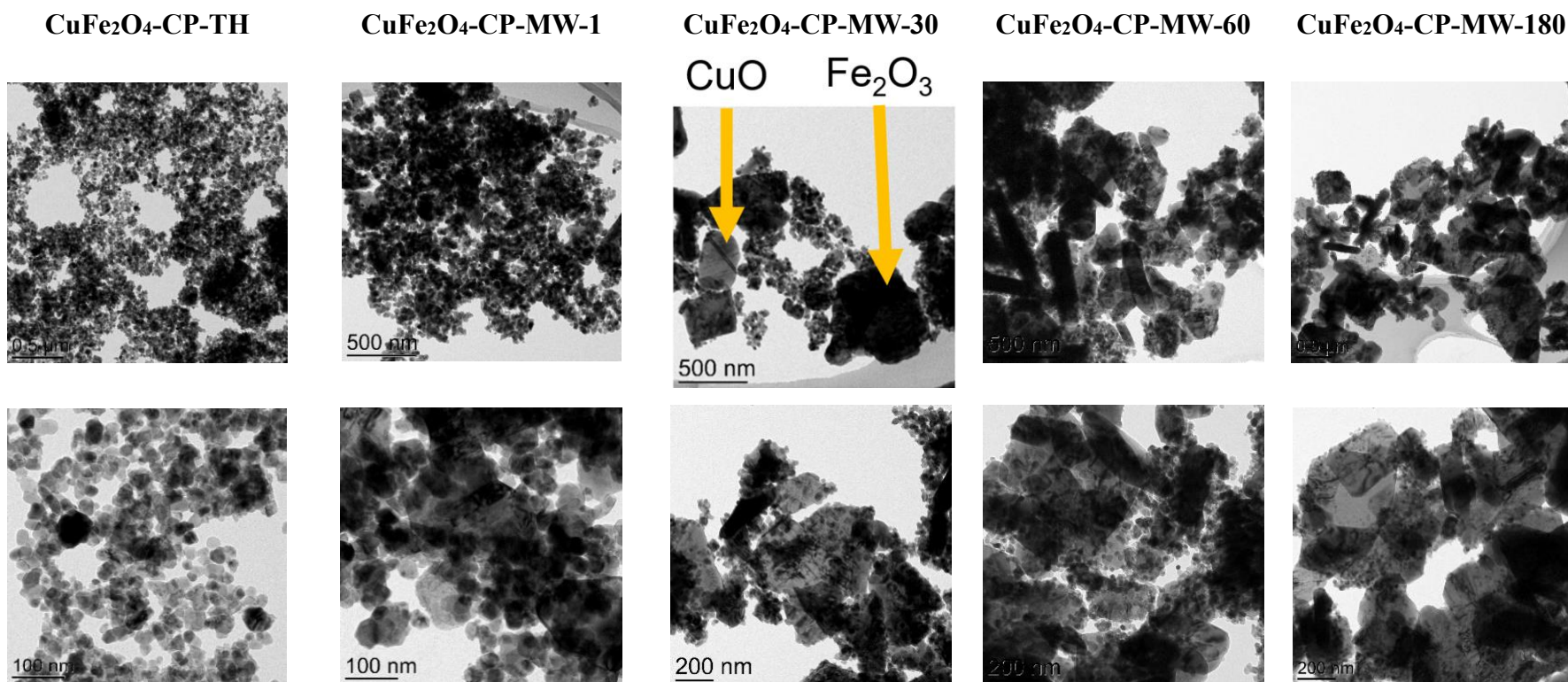


Рисунок 3.5 – ПЭМ-снимки ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

Данные об удельных поверхностях и объемах пор ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве, сведены в таблицу 3.7. Распределение пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для данных образцов представлены на Рисунках 3.6 и 3.7.

Таблица 3.7 – Данные об удельных поверхности и объеме пор ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

| Образец | $A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|--|--|---|
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ | 14 | 0.11 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-30}$ | 5 | 0.04 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-60}$ | 5 | 0.03 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-180}$ | 3 | 0.02 |
| $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$ | 33 | 0.18 |

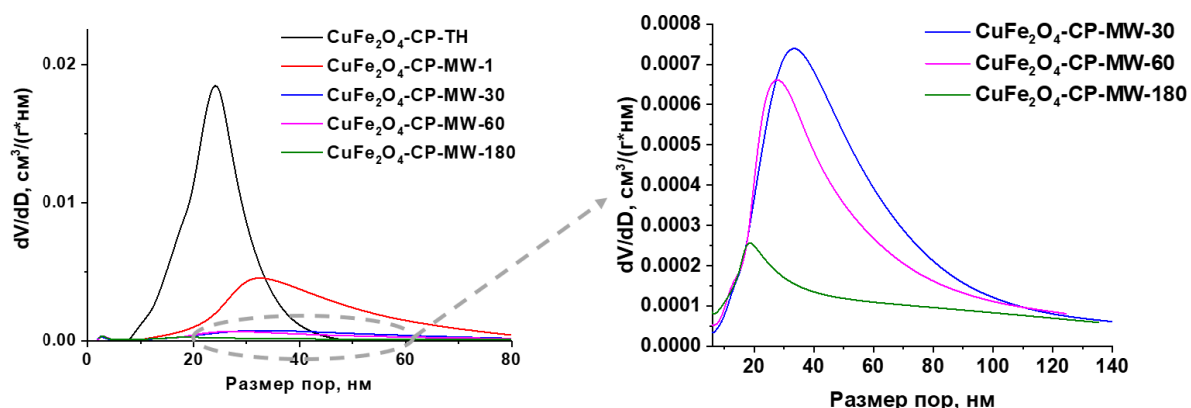


Рисунок 3.6 – Распределение пор по размерам для ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

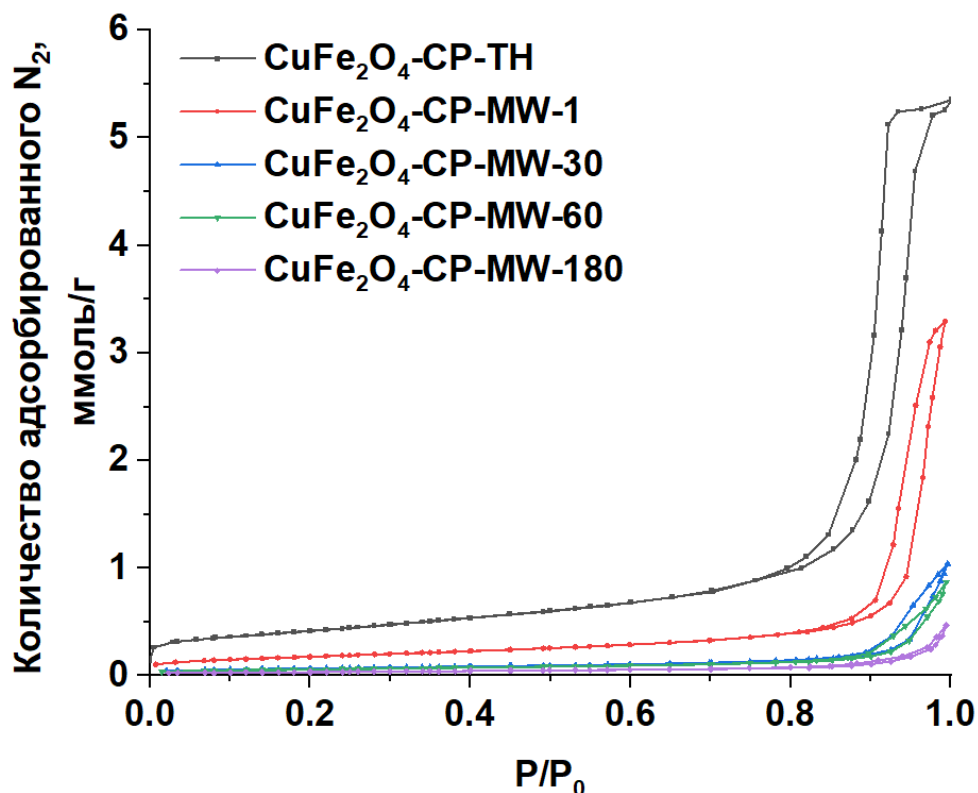
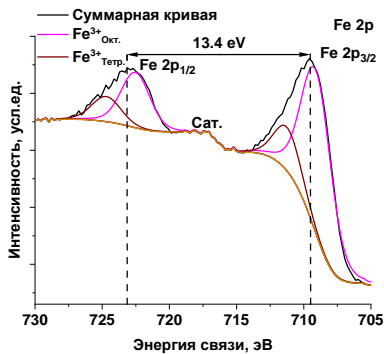
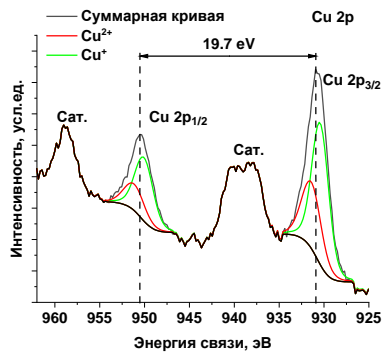
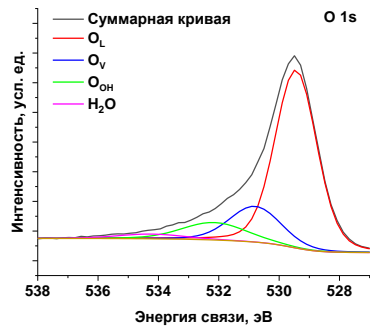
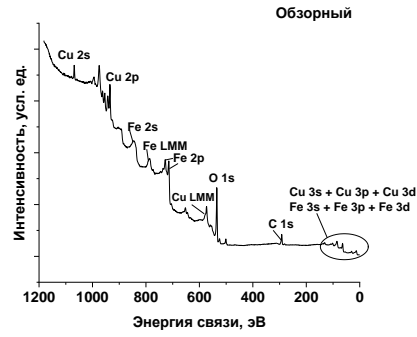


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для ферритов меди, полученных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве.

Как видно из данных таблицы 3.7, с увеличением времени СВЧ-активации происходит снижение удельной поверхности и объема пор. Это может быть связано с образованием крупных кристаллов примесных фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO . Для образцов, полученных с использованием СВЧ-активации, характерно более широкое распределение пор по размерам, смещенное в область более широких мезо- и макропор (Рисунок 3.6). Стоит отметить, что с увеличением времени СВЧ-активации происходит уменьшение размеров пор.

Для образцов $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ дополнительно изучены РФЭ-спектры (Рисунок 3.8).

CuFe₂O₄-CP-MW-1



CuFe₂O₄-CP-TH

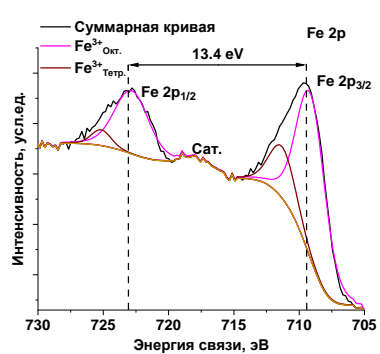
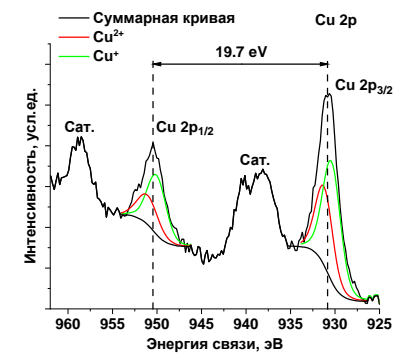
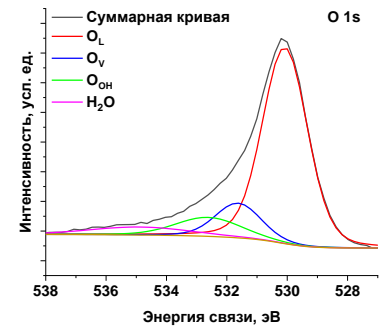
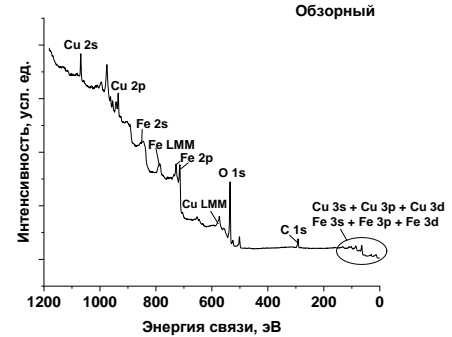


Рисунок 3.8 – РФЭ-спектры образцов CuFe₂O₄-CP-MW-1 и CuFe₂O₄-CP-TH (O_L – решеточный кислород; O_V – кислород, адсорбированный на кислородных вакансиях; O_{OH} – кислород гидроксильных групп на поверхности материала).

Согласно данным Рисунка 3.8, обзорные РФЭ-спектры образцов CuFe_2O_4 -CP-MW-1 и CuFe_2O_4 -CP-TH подобны друг другу. Область $\text{Cu } 2p$ в обоих случаях включает пики при 930.9 эВ и 950.6 эВ, соответствующие $\text{Cu } 2p_{3/2}$ и $\text{Cu } 2p_{1/2}$, соответственно [124 – 127]. Эти пики можно разложить на две составляющие, соответствующие Cu^{2+} и Cu^+ [128]. Присутствие в материалах одновременно и иона координационно ненасыщенной меди Cu^+ может быть обусловлено наличием кислородных вакансий, поскольку при их возникновении остается пара электронов, которая идет на восстановление соседнего катиона металла для поддержания баланса зарядов [129, 130]. Видно, что для образца CuFe_2O_4 -CP-MW-1 характерно большее соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, что, вероятно, связано с большим количеством кислородных вакансий (таблица 3.8). Если отнести $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ к 1 м² поверхности, то разница между образцами будет еще более ощутима: для CuFe_2O_4 -CP-MW-1 это значение в 2 раза больше, чем у CuFe_2O_4 -CP-TH (таблица 3.8). Область РФЭ-спектров $\text{Fe } 2p$ похожа для обоих образцов и состоит из пиков при 709.7 и 723.1 эВ, соответствующих $\text{Fe } 2p_{3/2}$ и $\text{Fe } 2p_{1/2}$, соответственно [131 – 134]. Эти пики можно разложить на составляющие, соответствующие Fe^{3+} в октаэдрической координации – $\text{Fe}^{3+}_{\text{окт.}}$ (709.4 и 722.6 эВ) и Fe^{3+} в тетраэдрической координации – $\text{Fe}^{3+}_{\text{тетр.}}$ (711.5 и 724.8 эВ) [135]. Можно предположить, что в поверхностных слоях, помимо фазы шпинели CuFe_2O_4 , также образовалась фаза Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 3.8 – Данные о соотношениях $\text{O}_v/\text{O}_{\text{total}}$ и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ для образцов CuFe_2O_4 -CP-MW-1 и CuFe_2O_4 -CP-TH.

| Образец | $\text{O}_v/\text{O}_{\text{total}}$ | $(\text{O}_v/\text{O}_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$ | $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}/A_{\text{ВЕТ}}$ |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|---|
| CuFe_2O_4 -CP-MW-1 | 0.17 | $0.12 \cdot 10^{-1}$ | 1.84 | 0.13 |
| CuFe_2O_4 -CP-TH | 0.12 | $0.36 \cdot 10^{-2}$ | 1.56 | 0.05 |

Область $\text{O } 1s$ описываемых образцов можно разделить на следующие составляющие: решеточный кислород (O_L) – 529.5 эВ; кислород, адсорбированный на

вакансиях (O_V) – 530.9 эВ; кислород гидроксильных групп, адсорбированных на поверхности (O_{OH}) – 532.2 эВ; адсорбированная вода – 534.3 эВ [111, 136]. Видно, что доля кислородных вакансий для образца $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 чуть выше, чем для феррита меди, полученного при термическом нагреве. Удельная доля кислородных вакансий в расчете на 1 м^2 поверхности $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 в 3.3 раза больше, по сравнению с $CuFe_2O_4$ -CP-TH (таблица 3.8).

Таким образом, СВЧ-активация с 15 мин нагревом в СВЧ-поле и 1 мин выдержкой позволила получить феррит меди с большим содержанием координационно ненасыщенных ионов Cu^+ и кислородных вакансий. При этом время синтеза снижается, по сравнению с методом на основе термического нагрева, так как в этом случае нет необходимости в проведении 3 ч выдержки суспензии при $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Для сравнения был синтезирован нанесенный образец $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2$ -La-CP-MW-1. Целью было улучшение текстурных характеристик массивного феррита меди, полученного при микроволновом нагреве. Сравнение удельной поверхности и объема пор, а также распределение пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота приведены в таблице 3.9 и на рисунке 3.9, 3.10, соответственно.

Таблица 3.9 – Данные об удельной поверхности и объеме пор массивного и нанесенного ферритов меди, полученных методом соосаждения при микроволновом нагреве в сравнении с носителем ZrO_2 -La.

| Образец | $A_{ВЕТ}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $V_{total}, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 | 14 | 0.11 |
| $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2$ -La-CP-MW-1 | 43 | 0.19 |
| ZrO_2 -La | 124 | 0.24 |

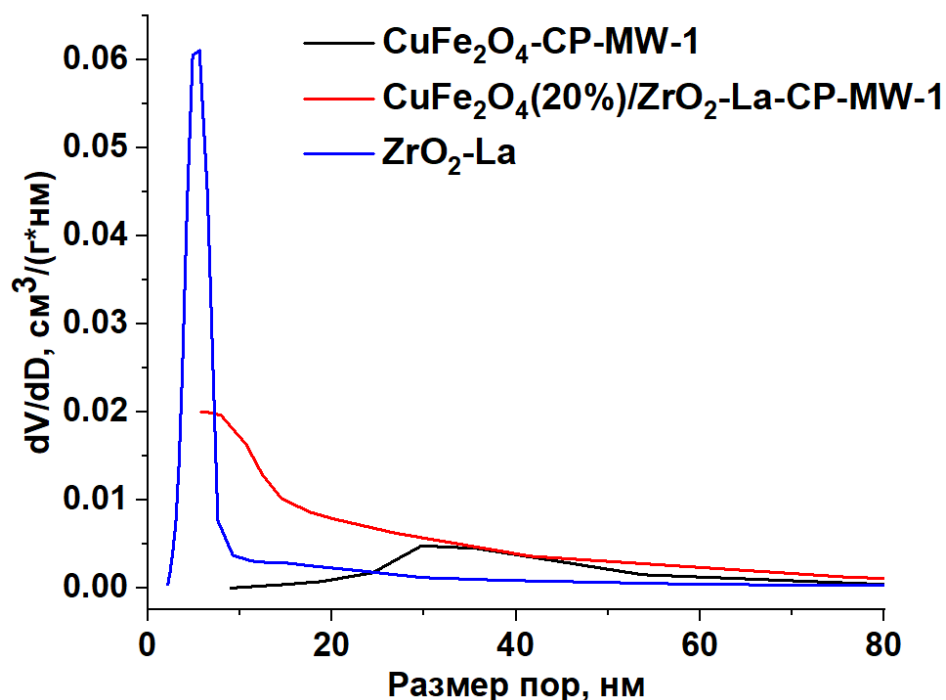


Рисунок 3.9 – Распределение пор по размерам для массивного и нанесенного феррита меди, полученного при микроволновом нагреве, в сравнении с носителем ZrO_2-La .

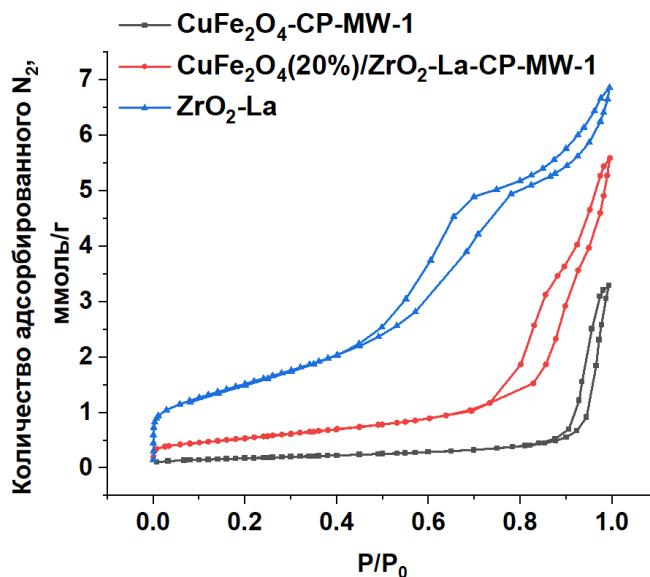


Рисунок 3.10 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для массивного и нанесенного феррита меди, полученного при микроволновом нагреве, в сравнении с носителем ZrO_2-La .

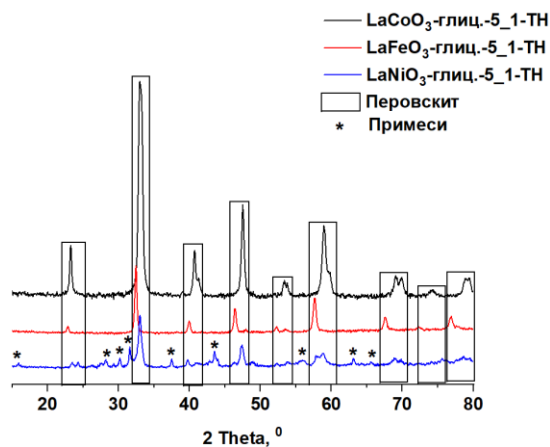
По данным таблицы 3.9 видно, что носитель позволяет увеличить удельную поверхность массивного CuFe_2O_4 -CP-MW-1 в 3 раза и удельный объем пор – почти в 2 раза. При этом распределение пор смещается в область более узких пор, вносящих основной вклад в удельную поверхность, за счет чего и происходит ее увеличение (Рисунок 3.9).

3.2.2 Физико-химические свойства массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni)

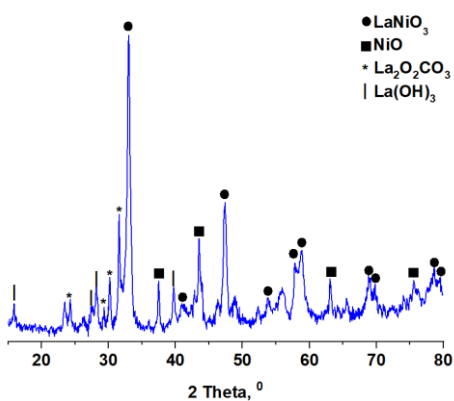
Первоначально изучено влияние природы металла M в LaMO_3 на физико-химические свойства получаемых материалов. Синтезы проводили с использованием глицина в качестве органической добавки при мольном соотношении глицин : ($\text{La}^3 + \text{Co}^{2+}$), равном 5 : 1. Дифрактограммы синтезированных образцов приведены на рисунке 3.11. Как видно, фаза перовскита образовалась во всех 3 случаях: орторомбический LaFeO_3 (JCPDS 37-1493), ромбоэдрические LaCoO_3 (JCPDS 01-084-0848) и LaNiO_3 (JCPDS 34-0011). Стоит отметить, что образец LaNiO_3 -глиц.-5_1-ТН содержал примеси фаз NiO (JCPDS 01-078-0643), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 48-1113) и $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36-1481). Следует отметить, что без введения органических добавок фазу перовскита LaCoO_3 при 600 °С получить не удалось (рисунок 3.11 – В). В таблице 3.10 приведены данные о размерах кристаллитов описываемых образцов.

Таблица 3.10 – Данные о размерах кристаллитов смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

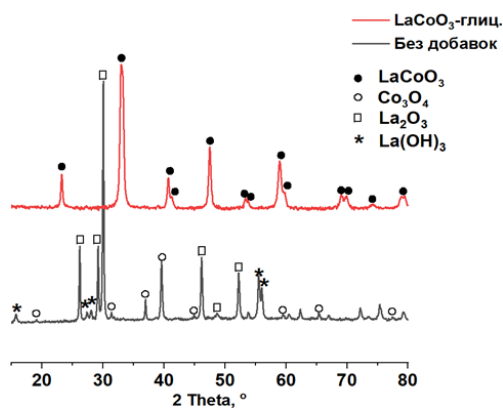
| Образец | Размер кристаллитов, нм |
|--------------------------------|-------------------------|
| LaFeO_3 -глиц.-5_1-ТН | 20 |
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН | 14 |
| LaNiO_3 -глиц.-5_1-ТН | 15 |



А



Б



В

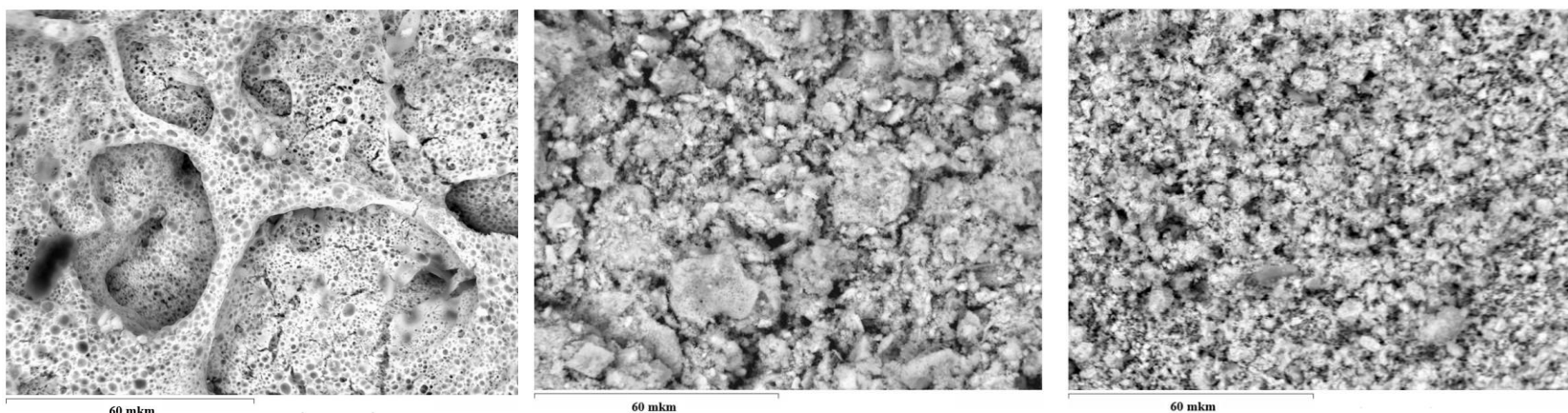
Рисунок 3.11 – Дифрактограммы массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) – А; дифрактограмма LaNiO_3 с уточненными формулами примесных фаз – Б; сравнение дифрактограмм порошков LaCoO_3 , синтезированного с использованием глицина и без введения добавок – В.

Согласно данным таблицы 3.10, наибольший размер кристаллитов 20 нм характерен для образца LaFeO_3 -глиц.-5_1-ТН. LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН и LaNiO_3 -глиц.-

5_1-ТН обладают сопоставимыми размерами кристаллитов: 14 и 15 нм, соответственно.

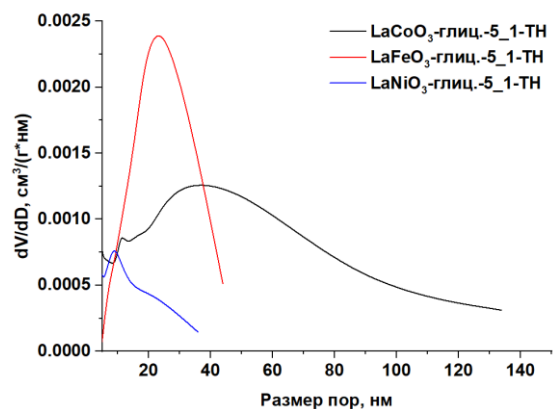
Образцы различаются по морфологии (Рисунок 3.12). LaFeO₃-глиц.-5_1-ТН состоит из разветвленной сети каналов с высокой пористостью. LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН и LaNiO₃-глиц.-5_1-ТН обладают рыхлой структурой. Мольное соотношение атомов близко к теоретическому по данным ЭДС.

Текстурные характеристики образцов также отличаются (Рисунок 3.13). LaFeO₃-глиц.-5_1-ТН обладает наибольшим удельным объемом пор, что коррелирует с СЭМ-снимками (Рисунок 3.12). Удельные поверхности LaFeO₃-глиц.-5_1-ТН и LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН близки. Для LaNiO₃-глиц.-5_1-ТН характерны наименьшие значения удельной поверхности и объема пор, что может быть связано с большим количеством примесей, зарегистрированных на дифрактограмме (Рисунок 3.11). Объем широких мезопор размерами более 25 нм ($V_{>25}$) уменьшается в следующем ряду: LaFeO₃-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН >> LaNiO₃-глиц.-5_1-ТН. Удельная поверхность уменьшается таким образом: LaFeO₃-глиц.-5_1-ТН ~ LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН >> LaNiO₃-глиц.-5_1-ТН.



| % МОЛ. | La Fe/Co/Ni O | LaFeO ₃ -глиц.-5_1-ТН | | LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН | | LaNiO ₃ -глиц.-5_1-ТН | |
|-----------|---------------------|----------------------------------|---------|----------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
| | | 22 (20) | 20 (20) | 22 (20) | 20 (20) | 23 (20) | 21 (20) |
| | | 58 (60) | 58 (60) | 58 (60) | 58 (60) | 56 (60) | 56 (60) |

Рисунок 3.12 – СЭМ-снимки смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni). В скобках указаны теоретические значения содержания элементов.



| Образец | АВЕТ, м ² /г | V _{total} , см ³ /г | V _{>25} , см ³ /г |
|----------------------------------|-------------------------|---|--|
| LaFeO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 21 | 0.16 | 0.12 |
| LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 20 | 0.11 | 0.08 |
| LaNiO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 10 | 0.04 | 0.02 |

Рисунок 3.13 – Текстульные характеристики смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni).

Синтезированные LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) также исследованы методом РФЭС (Рисунок 3.14) для определения различий в концентрации кислородных вакансий.

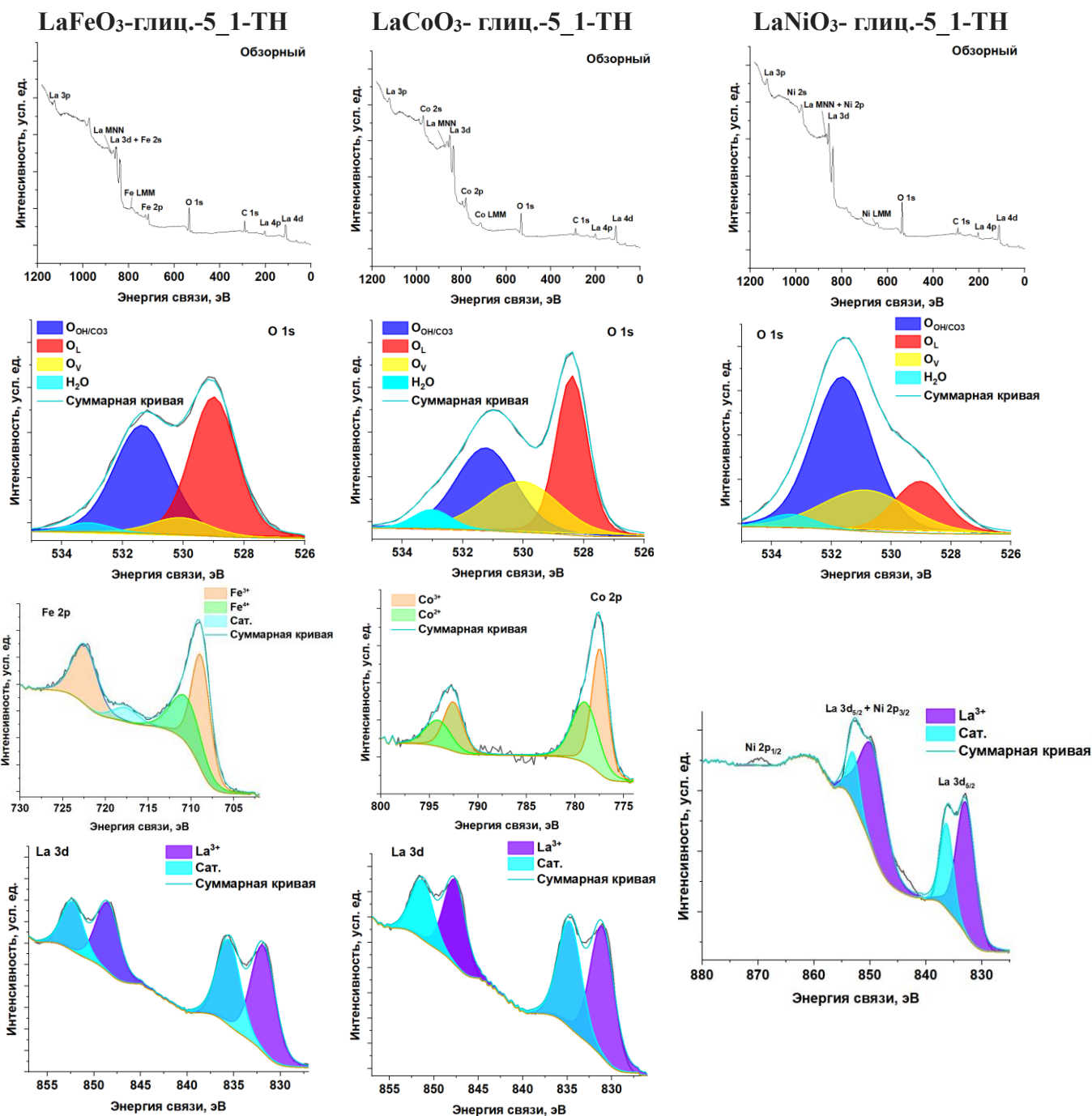


Рисунок 3.14 – РФЭС-спектры массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni).

РФЭ-спектры образцов в области O 1s состоят из двух широких пиков в диапазонах 528 – 529 эВ и 530 – 534 эВ. Таря с коллегами показали, что эти пики можно разложить на несколько компонент: решеточный кислород (O_L), кислород гидроксильных групп и карбонатных отложений на поверхности (O_{OH/CO_3}), кислород, адсорбированный на кислородных вакансиях (O_V) и адсорбированную воду [137]. Синтезированные образцы различаются по соотношению O_V/O_{total} . Видно, что $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН содержит наименьшее количество вакансий, тогда как $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН и $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН обладают в 2 раза большей их концентрацией. В таблице 3.11 приведено сравнение соотношения O_V/O_{total} для массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) и шпинели $CuFe_2O_4$.

Таблица 3.11 – Данные о содержании кислородных вакансий, исходя из РФЭ-спектров образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni).

| Образец | O_V/O_{total} |
|-------------------------|-----------------|
| $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН | 0.13 |
| $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН | 0.27 |
| $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН | 0.23 |
| $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 | 0.17 |

Из данных таблицы 3.11 видно, что $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН и $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН превосходят образец $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 по соотношению O_V/O_{total} примерно в 1.5 раза, в то время как $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН показывает чуть меньшее значение.

Для дальнейшего изучения выбран образец $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН ввиду большей концентрации кислородных вакансий (таблица 3.11) и отсутствия примесей других фаз (Рисунок 3.11).

В рамках последующих исследований изучено влияние мольного соотношения глицин : ($\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+}$) на физико-химические свойства. На рисунке 3.15 приведены дифрактограммы полученных образцов.

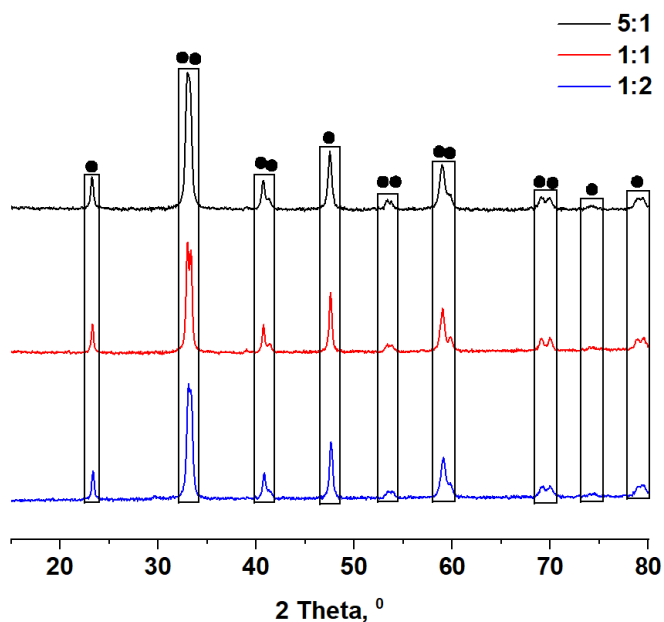


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы образцов LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения глицин : ($\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+}$): 5:1; 1:1 и 1:2.

По данным Рисунка 3.15 видно, что мольное соотношение глицин : ($\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+}$) не влияет на фазовый состав получаемых образцов. Во всех трех случаях наблюдается образование фазы перовскита LaCoO_3 (JCPDS 01-084-0848). В таблице 3.12 сопоставлены размеры кристаллитов для описываемых образцов.

Таблица 3.12 – Размеры кристаллитов для образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$.

| Образец | Размер кристаллитов, нм |
|--------------------------------|-------------------------|
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН | 14 |
| LaCoO_3 -глиц.-1_1-ТН | 16 |
| LaCoO_3 -глиц.-1_2-ТН | 14 |

По данным таблицы 3.12 видно, что мольное соотношение глицин : $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$ также не оказывает сильного влияния на размер кристаллитов. Этот параметр находится в диапазоне 14 – 16 нм.

Морфология полученных образцов тоже не претерпела серьезных изменений (Рисунок 3.16).

При этом стоит отметить различия в текстурных характеристиках (Рисунок 3.17). Также при мольном соотношении 5:1 наблюдается наиболее широкое распределение пор по размерам, смещенное в область широких мезо- и макропор. При мольных соотношениях 1:1 и 1:2 распределение уже и не имеет такого сильного смещения. Наибольшие удельные поверхность и объем пор характерны для образца LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН, что может говорить о лучшей дисперсности активных центров и их доступности для молекул сырья.

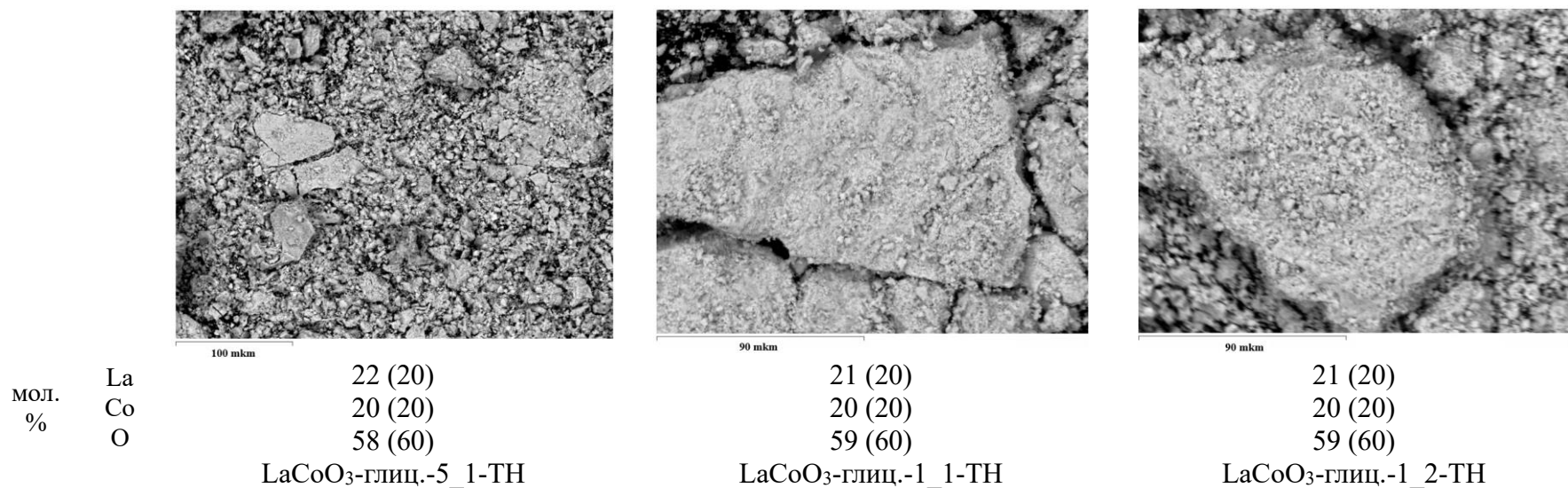
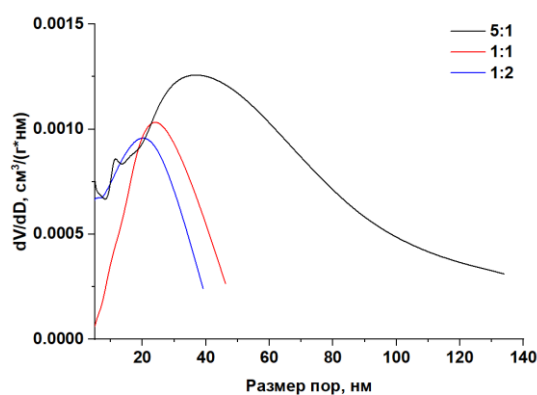


Рисунок 3.16 – СЭМ-снимки смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃ при различных мольных соотношениях глицин : (La³⁺ + Co²⁺). В скобках указаны теоретические значения содержания элементов.



| глицин : (La ³⁺ + Co ²⁺) | A _{ВЕТ} , м ² /г | V _{total} , см ³ /г | V _{>25} , см ³ /г |
|---|--------------------------------------|---|--|
| 1:2 | 13 | 0.07 | 0.05 |
| 1:1 | 12 | 0.08 | 0.07 |
| 5:1 | 20 | 0.11 | 0.08 |

Рисунок 3.17 – Текстурные характеристики смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃ при различных мольных соотношениях глицин : (La³⁺ + Co²⁺).

Далее изучено влияние природы органической добавки, вводимой на стадии синтеза. На рисунке 3.18 представлены дифрактограммы образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием природы органической добавки (глицин, мочеви́на, лимонная кислота).

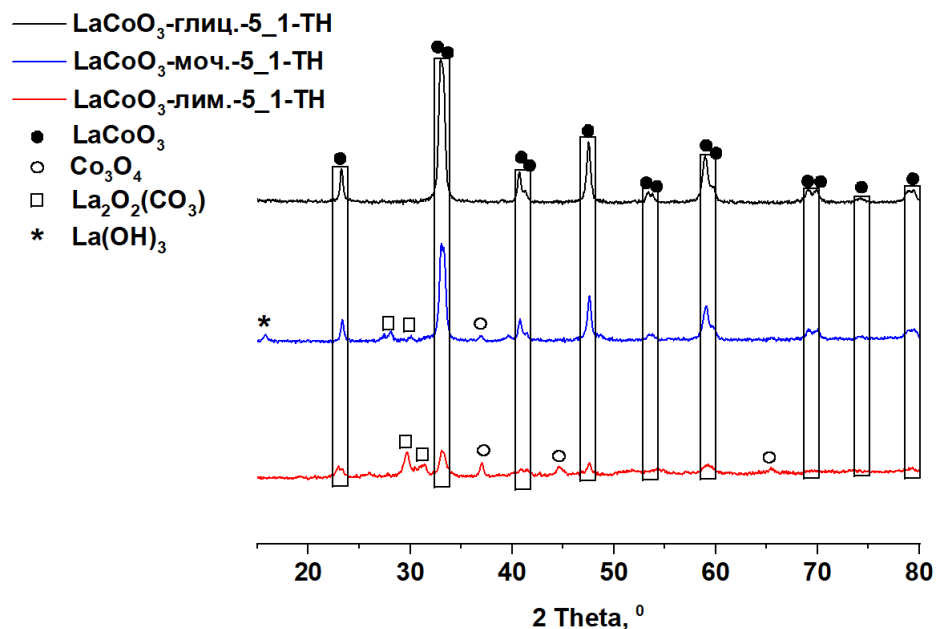


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием природы органической добавки.

Исходя из данных Рисунка 3.18, можно сделать вывод, что при использовании глицина удается получить фазу перовскита LaCoO_3 (JCPDS 01-084-0848) без примесей других фаз. В то же время при использовании мочевины и лимонной кислоты в образцах присутствуют примеси $\text{La}(\text{OH})_3$ (JCPDS 36-1481), $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 48-1113) и Co_3O_4 (JCPDS 9-0418). Это может быть связано с различиями в механизме образования фазы перовскита LaCoO_3 при использовании сравниваемых добавок. Намтати с коллегами определили эти механизмы для смешанных оксидов со структурой перовскита LaMnO_3 [118]. Глицин в ходе взаимодействия с нитратами

образует комплекс. Это приводит к выделению наибольшего количества тепла при разложении комплекса и образованию фазы LaCoO_3 без примесей. Мочевина и лимонная кислота дополнительно вступают в побочные реакции, поэтому их может не хватить для образования комплекса и его разложения с получением чистой фазы перовскита. Механизм действия описываемых добавок приведен на Рисунке 3.19.

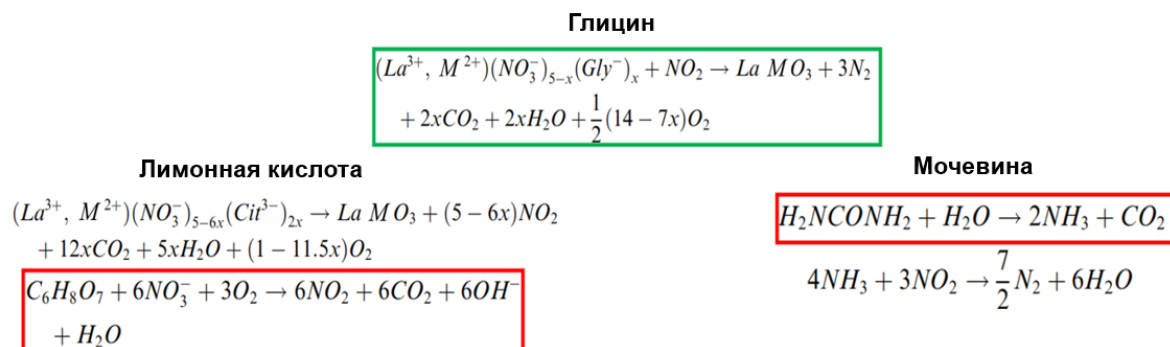


Рисунок 3.19 – Механизм действия глицина, мочевины и лимонной кислоты при синтезе смешанного оксида со структурой перовскита LaCoO_3 (адаптировано из [118]).

В таблице 3.13 сопоставлены размеры кристаллитов изучаемых образцов. Видно, что природа органической добавки не оказывает серьезного влияния на размер кристаллитов получаемого LaCoO_3 .

Таблица 3.13 – Размеры кристаллитов для образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием природы органической добавки.

| Образец | Размер кристаллитов, нм |
|--------------------------------|-------------------------|
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН | 14 |
| LaCoO_3 -моч.-5_1-ТН | 16 |
| LaCoO_3 -лим.-5_1-ТН | 13 |

Анализируя данные СЭМ-снимков описываемых образцов, видно, что при использовании глицина образуются агрегаты меньших размеров, по сравнению с образцами, полученными с использованием мочевины и лимонной кислоты (Рисунок 3.20).

Использование глицина в качестве органической добавки приводит к образованию более развитой поверхности LaCoO_3 – $20 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 2 – 4 раза больше по сравнению с образцами на основе мочевины и лимонной кислоты (Рисунок 3.21). Удельный объем пор для образца LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН также максимальный среди сравниваемой тройки. Распределение пор по размерам при использовании глицина наиболее широкое и сильнее смещено в область широких мезо- и макропор.

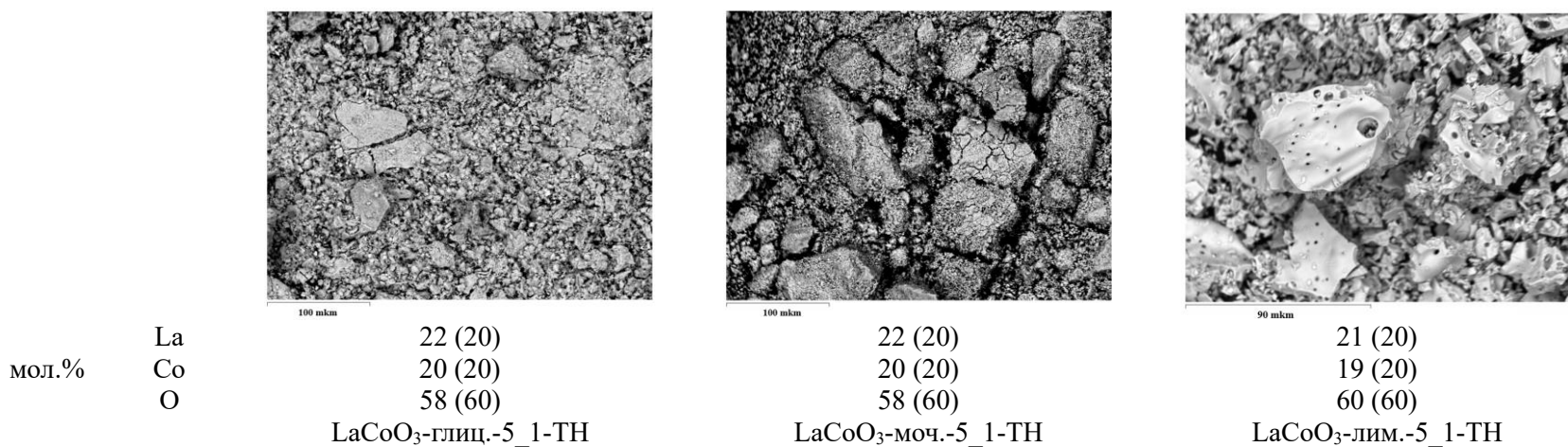


Рисунок 3.20 – СЭМ-снимки образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃, полученные с варьированием природы органической добавки. В скобках указаны теоретические значения содержания элементов.

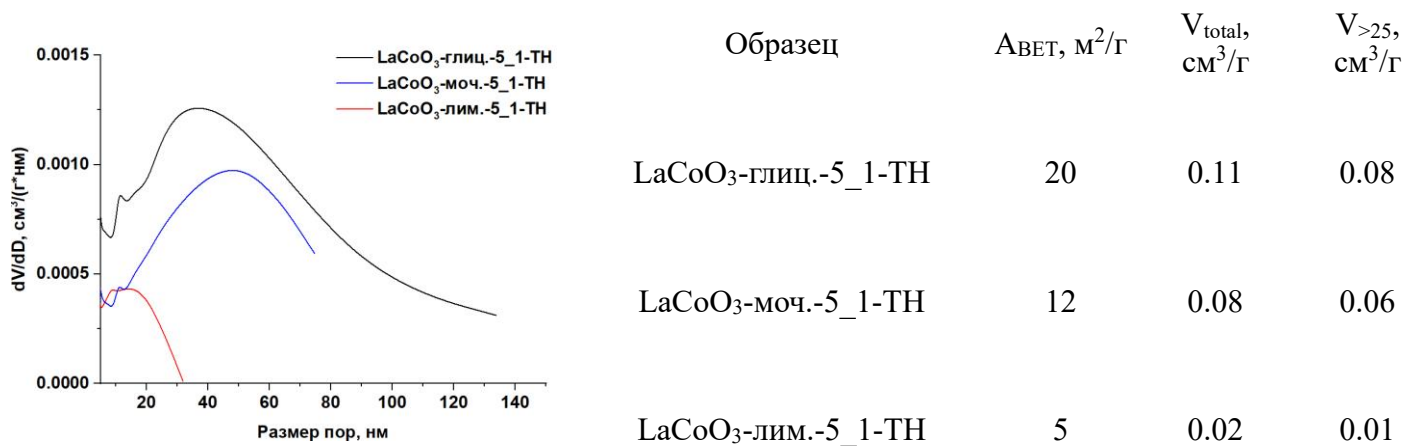


Рисунок 3.21 – Текстульные характеристики образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃, полученные с варьированием природы органической добавки.

Наконец, было исследовано влияние мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ при синтезе LaCoO_3 . Это было необходимо для того, чтобы определить, есть ли эффект одновременного присутствия на поверхности фаз LaCoO_3 и Co_3O_4 на каталитические свойства получаемого материала. На Рисунке 3.22 приведены дифрактограммы синтезированных образцов, а в таблице 3.14 – данные о размерах кристаллитов.

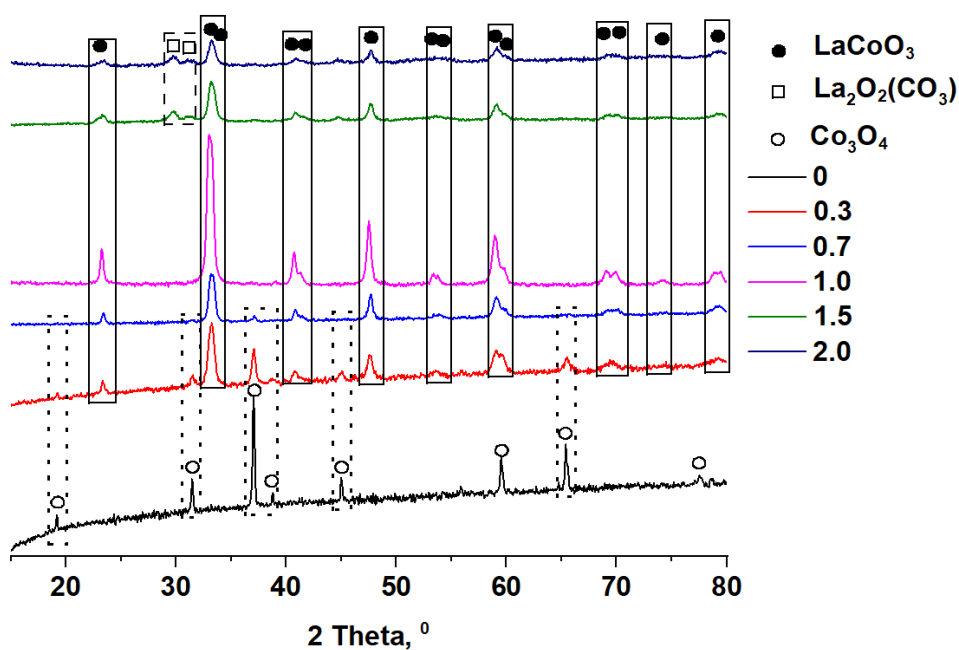


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$: 0 (Co_3O_4); 0.3, 0.7, 1.0 (LaCoO_3), 1.5, 2.0.

Таблица 3.14 – Размеры кристаллитов для образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$.

| Соотношение $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ | Размер кристаллитов, нм |
|---|-------------------------|
| 2.0 | 13 |
| 1.5 | 12 |
| 1.0 | 14 |
| 0.7 | 14 |
| 0.3 | 12 |

Как видно по данным Рисунка 3.22, оптимальным является соотношение $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$, равное 1.0. При этом образуется однофазный перовскит LaCoO_3 . Увеличение этого соотношения приводит к появлению примесей фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 48-1113). Снижение данного соотношения приводит к появлению примесей фазы Co_3O_4 (JCPDS 9-0418). Согласно таблице 3.14, изменение мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ не оказывает сильного воздействия на размер кристаллитов. Этот параметр находится в диапазоне 12 – 14 нм.

Сравнение снимков СЭМ приведено на Рисунке 3.23. Видно, что увеличение соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ выше 1.0 приводит к значительному укрупнению частиц до размеров 300 – 900 мкм.

Исходя из текстурных характеристик (Рисунок 3.24) можно сделать несколько выводов. Значения удельных поверхности и объема пор проходят через максимум, соответствующий соотношению $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$, равному 1.5. Столь высокое значение удельной поверхности наблюдается вследствие преобладания узких мезопор, вносящих основной вклад. При этом удельный объем мезопор больше 25 нм максимальный для соотношения 1.0.

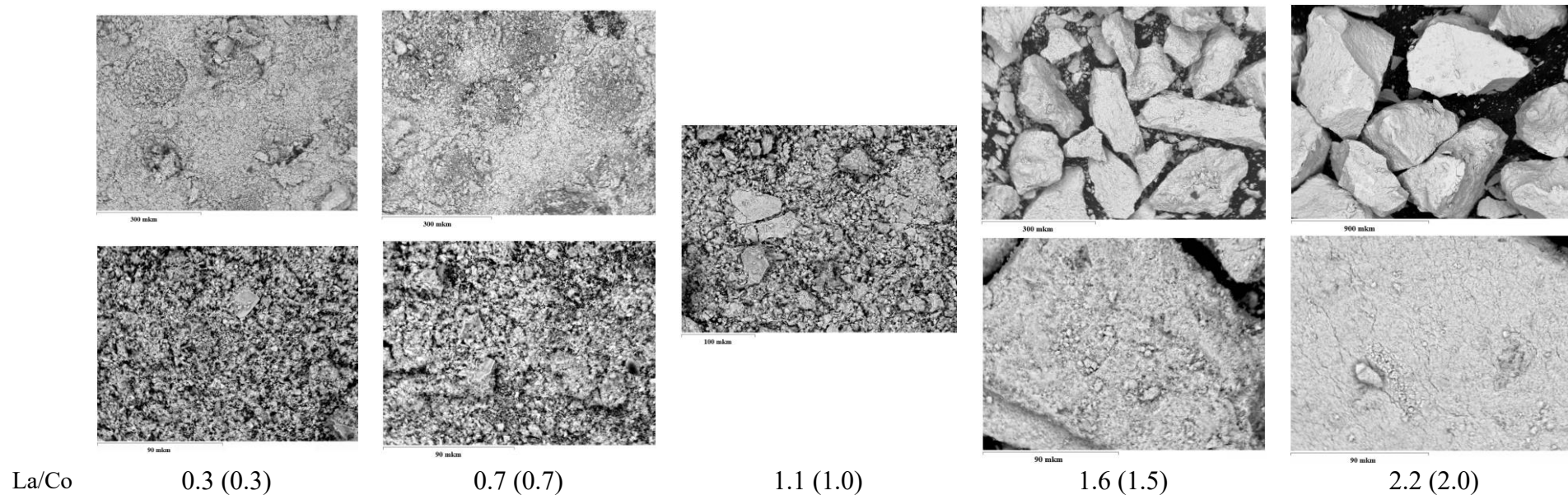


Рисунок 3.23 – СЭМ-снимки образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$. В скобках указаны теоретические значения содержания элементов.

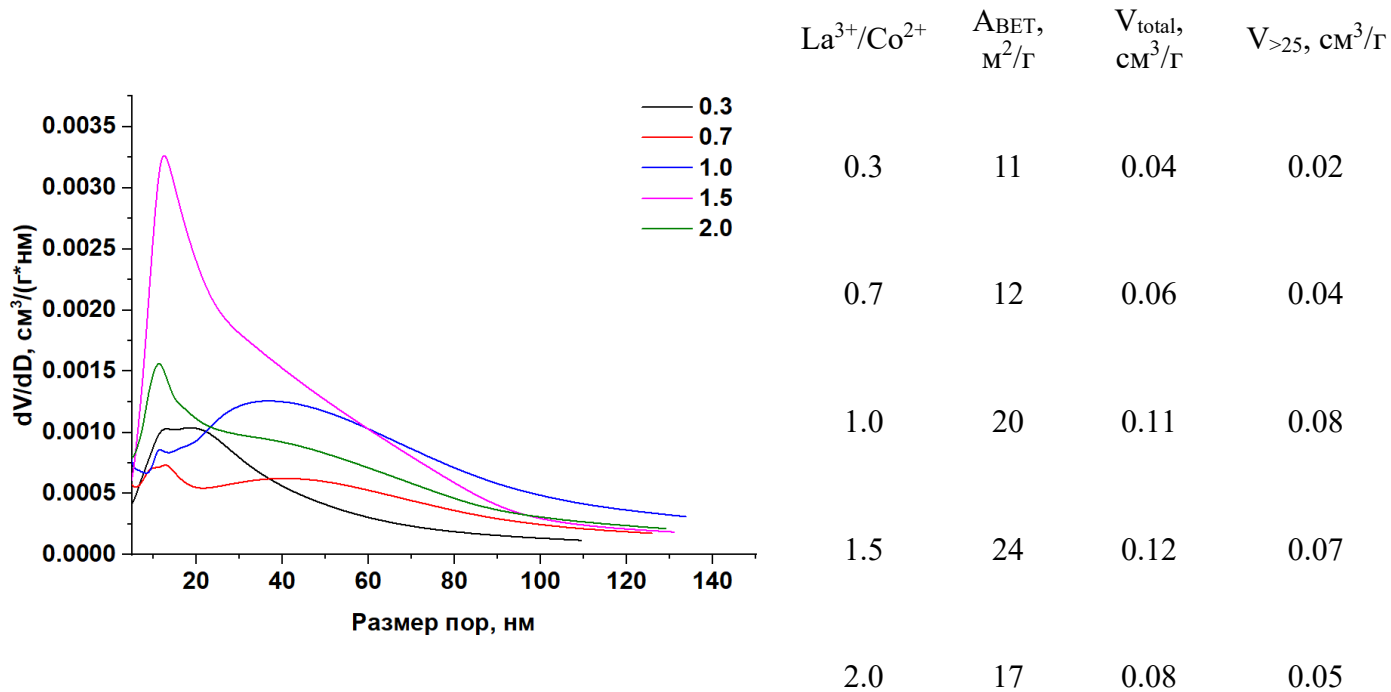


Рисунок 3.24 – Текстуальные характеристики образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , полученные с варьированием мольного соотношения $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$.

Таким образом, оптимальными оказались следующие условия синтеза перовскитоподобного LaCoO_3 : использование глицина в качестве органической добавки при его мольном отношении к $(\text{La}^{3+} + \text{Co}^{2+})$, равном 5 : 1, и мольном соотношении $\text{La}^{3+} : \text{Co}^{2+}$, равном 1.0. Далее был проведен синтез LaCoO_3 с использованием СВЧ-активации (описание приведено в разделе 2.2.2.2).

На Рисунке 3.25 представлено сравнение дифрактограмм массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве и с СВЧ-активацией.

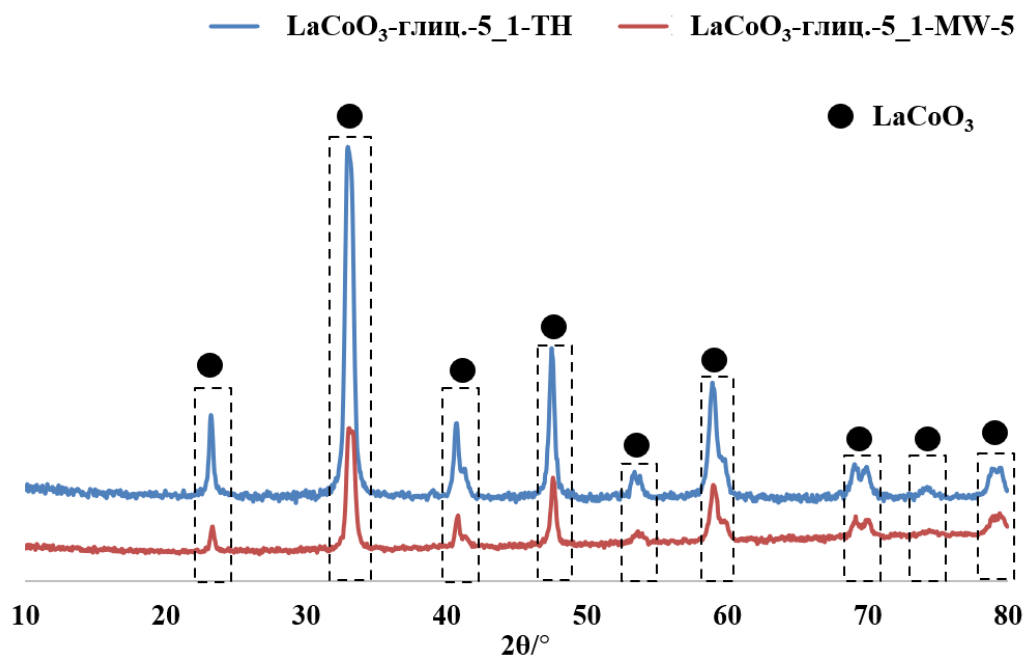


Рисунок 3.25 – Сравнение дифрактограмм массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве и с СВЧ-активацией.

Использование СВЧ-активации также позволило получить фазу перовскита LaCoO_3 (JCPDS JCPDS 01-084-0848) без примесей непрореагировавших оксидов, карбонатов и гидроксидов. Размеры кристаллитов оказались сопоставимы.

ПЭМ-снимки приведены на Рисунке 3.26. Видно, что СВЧ-активация привела к образованию более крупных агломератов.

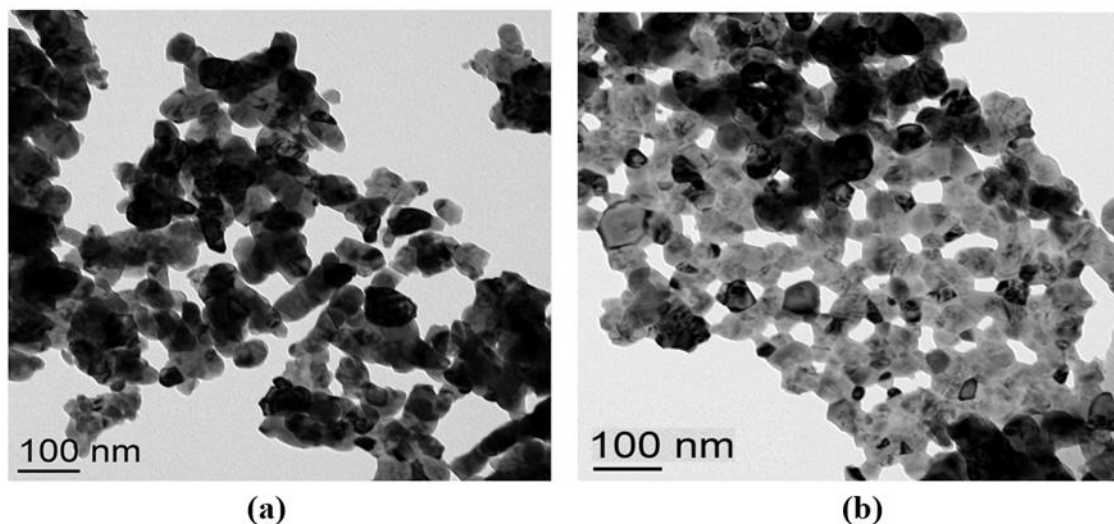


Рисунок 3.26 – ПЭМ-снимки образцов массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве – (a) и с СВЧ-активацией – (b).

Данные об удельной поверхности и объеме пор описываемых образцов, а также распределении пор по объемам приведены в таблице 3.15 и на Рисунке 3.27, соответственно. СВЧ-активация привела к снижению удельной поверхности на 20 %. При этом удельный объем пор остался на том же уровне. Увеличилась доля широких мезопор, вносящих меньший вклад в удельную поверхность, что, вероятно, и явилось причиной снижения $A_{\text{ВЕТ}}$.

Таблица 3.15 – Данные об удельной поверхности и объеме пор массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве и с СВЧ-активацией.

| Образец | $A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|----------------------------------|--|---|
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-ТН | 20 | 0.11 |
| LaCoO_3 -глиц.-5_1-MW-5 | 16 | 0.11 |

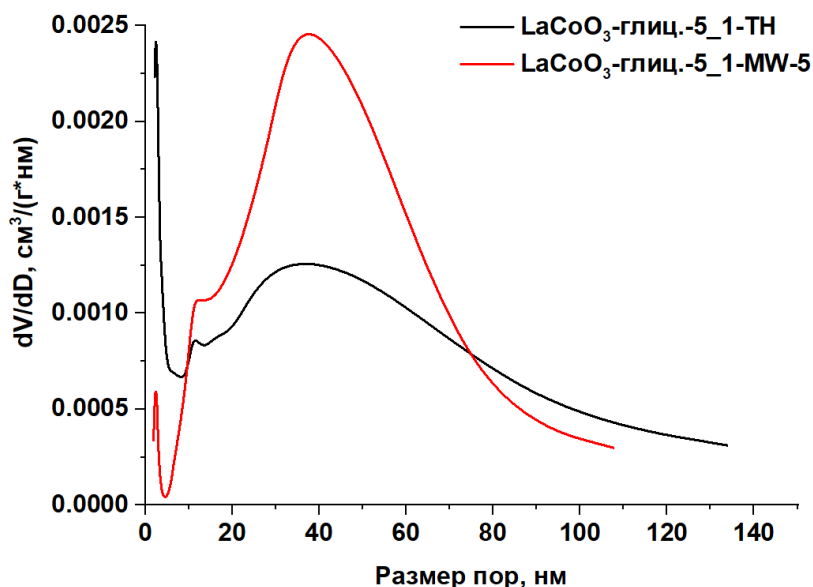


Рисунок 3.27 – Распределение пор по объемам массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве и с СВЧ-активацией.

Также были сопоставлены РФЭ-спектры образцов (Рисунок 3.28). Видно, что обзорные спектры этих материалов сопоставимы. При более детальном рассмотрении отдельных областей определили, что для образца, полученного с использованием СВЧ-активации, характерно чуть большее содержание кислородных вакансий: $O_{\text{V}}/O_{\text{total}} = 0.29$ против 0.26 у образца, синтезированного при термическом нагреве. Спектры в области $\text{Co } 2p$ сопоставимы, но стоит отметить, что LaCoO_3 -глиц.-5_1-MW-5 обладает меньшей удельной поверхностью (таблица 3.15). Таким образом,

концентрация координационно ненасыщенных ионов кобальта в расчете на 1 м² выше для этого образца.

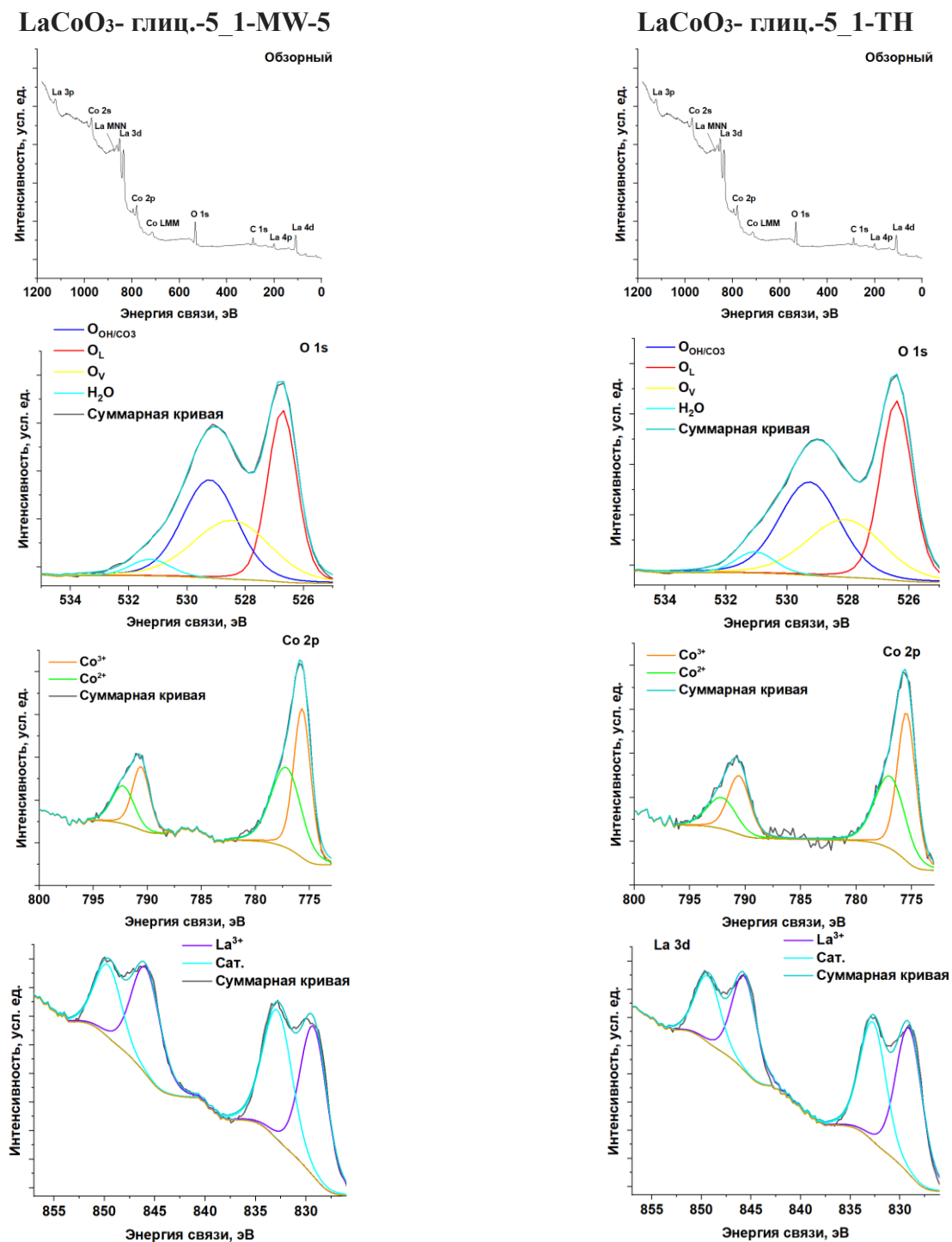


Рисунок 3.28 – Сравнение РФЭ-спектров массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 , синтезированных при термическом нагреве и с СВЧ-активацией.

3.2.3 Физико-химические свойства нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3

Для повышения дисперсности активных центров и стабильности материала в реакции разложения N_2O были синтезированы нанесенные смешанные оксиды со структурой перовскита LaCoO_3 . На Рисунке 3.29 приведены дифрактограммы полученных материалов.

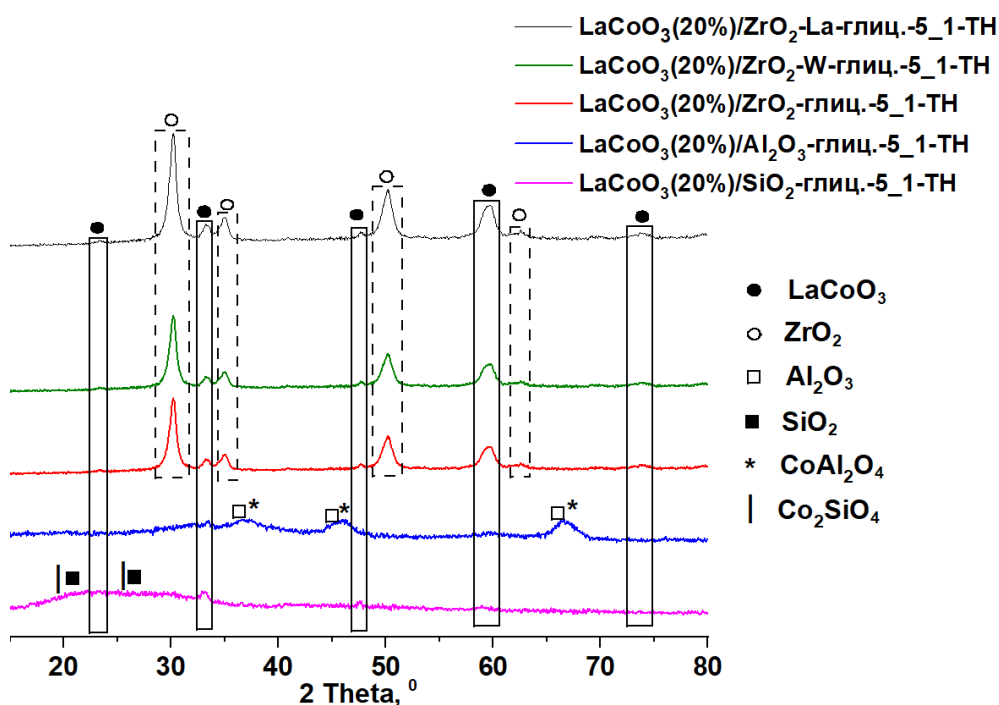


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы образцов нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 .

Носители на основе тетрагонального ZrO_2 способствуют образованию фазы перовскита LaCoO_3 . Так, для образцов $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{Носитель-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ (Носитель: ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-La}$ и $\text{ZrO}_2\text{-W}$) наблюдаются характерные пики фазы перовскита LaCoO_3 (JCPDS 01-084-0848) и ZrO_2 (JCPDS 00-049-1642). При использовании SiO_2 в качестве носителя получен материал с аморфной структурой.

Аморфное гало при $20 - 30^\circ 2\theta$ может включать фазы SiO_2 (JCPDS 00-084-0384) [138] и Co_2SiO_4 (JCPDS 00-015-0865) [139]. При использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ структура полученного материала также была аморфной. Отмечено возможное присутствие фаз Al_2O_3 (JCPDS 00-010-0173) и CoAl_2O_4 (JCPDS 00-044-0160).

Согласно данным СЭМ (Рисунок 3.30), полученные материалы состоят из частиц примерно одинакового размера: $90 - 100$ мкм. Фактическое мольное соотношение La/Co близко к теоретическому. Для всех образцов отмечено равномерное распределение кобальта по подложке.

Для дальнейших исследований выбраны образцы на основе оксидов циркония, поскольку для них характерно образование фазы перовскита LaCoO_3 и более высокая активность в разложении N_2O , как будет показано далее.

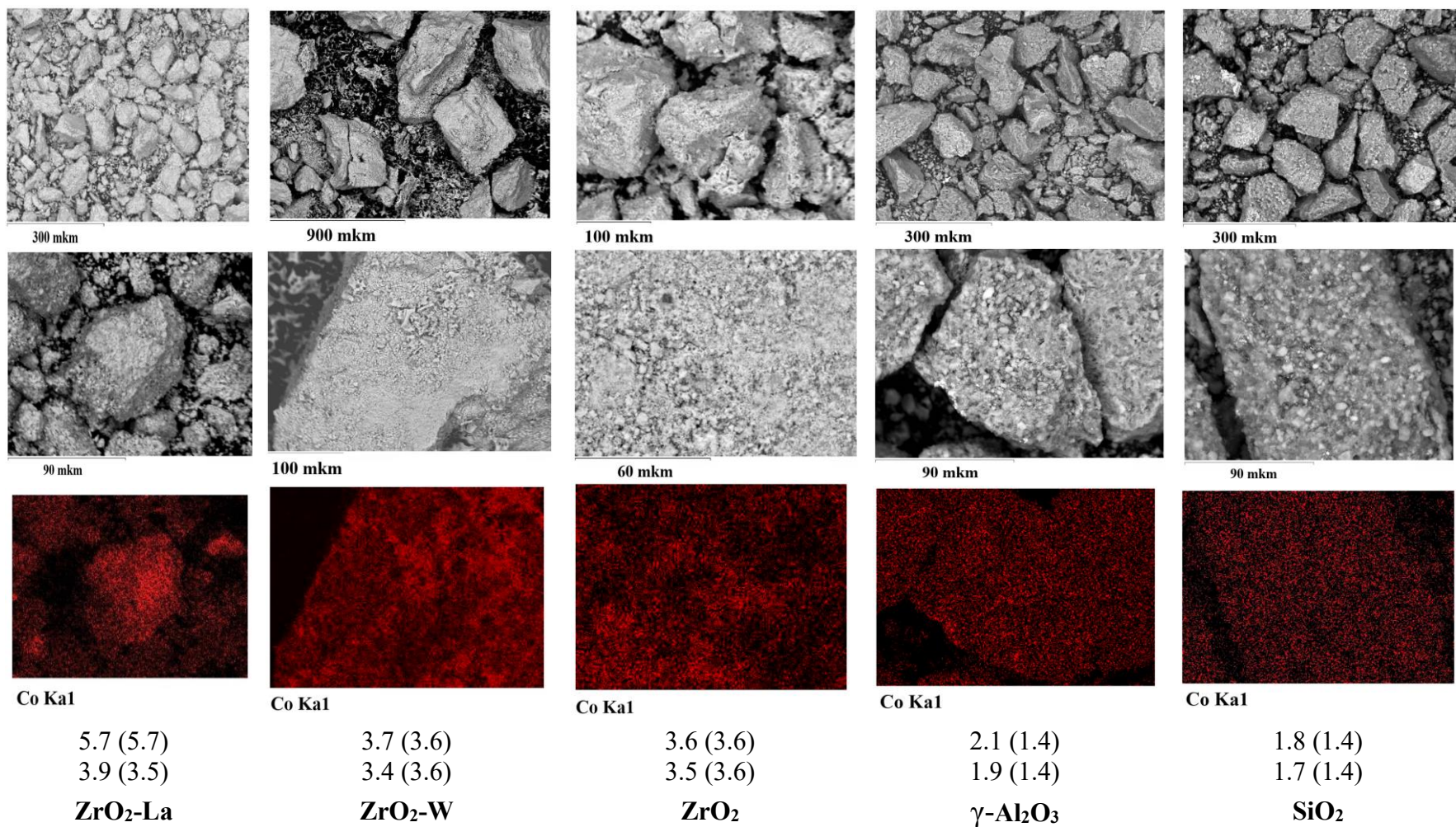


Рисунок 3.30 – СЭМ-снимки нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃. В скобках указаны теоретические значения содержаний элементов.

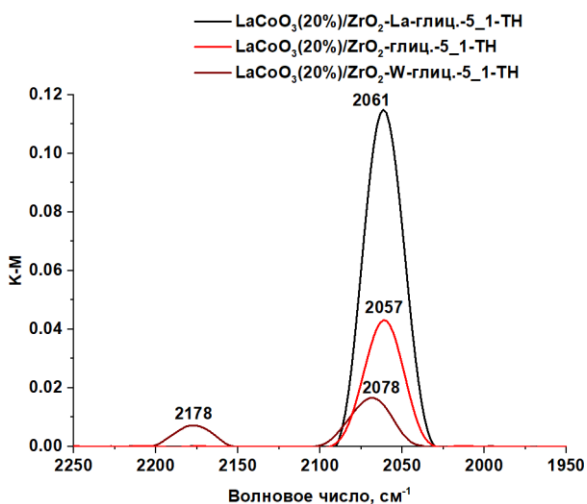
Текстурные характеристики образцов на основе оксидов циркония в сравнении с самими носителями приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Данные об удельных поверхностях и объемах пор нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 в сравнении с самими носителями и образцом нанесенного CuFe_2O_4

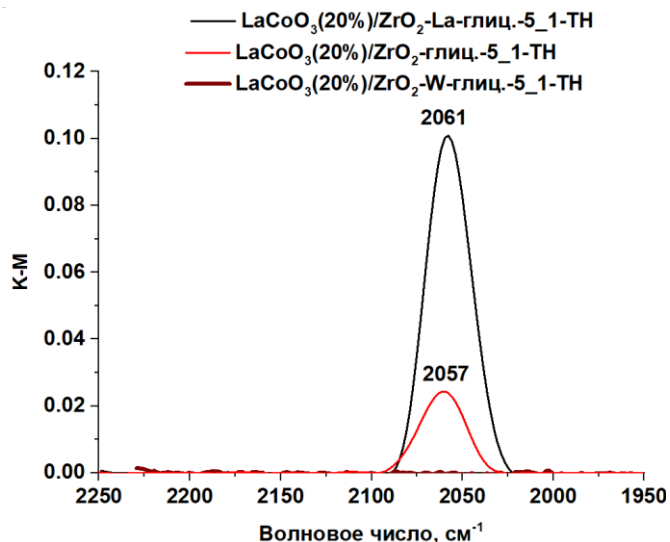
| Образец | $A_{\text{вс}}/\text{г}$, м ² /г | V_{total} , см ³ /г |
|---|--|---|
| ZrO ₂ | 140 | 0.30 |
| ZrO ₂ -W | 130 | 0.25 |
| ZrO ₂ -La | 124 | 0.24 |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -глиц.-5_1-ТН | 92 | 0.21 |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -W-глиц.-5_1-ТН | 89 | 0.16 |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 69 | 0.17 |
| CuFe ₂ O ₄ (20%)/ZrO ₂ -La-CP-MW-1 | 43 | 0.19 |

Из данных таблицы 3.16 можно сделать вывод, что при нанесении фазы LaCoO_3 происходит снижение как удельной поверхности, так и объема пор носителей из-за образования LaCoO_3 в мезопорах носителя. Стоит также отметить, что при нанесении фазы феррита меди удельная поверхность падает больше в сравнении с материалами, содержащими LaCoO_3 . Это может быть связано со смещением распределения пор в область более широких мезо- и макропор, вносящих меньший вклад в удельную поверхность (Рисунок 3.9).

Образцы на основе оксида циркония также изучены методом ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием адсорбции молекулы-зонда – СО (Рисунок 3.31).



Вакуумирование при 20 °С, 1 ч



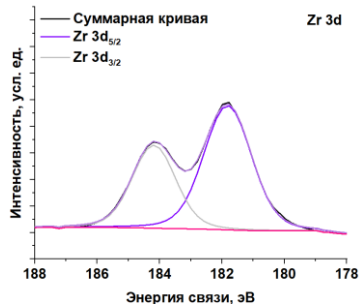
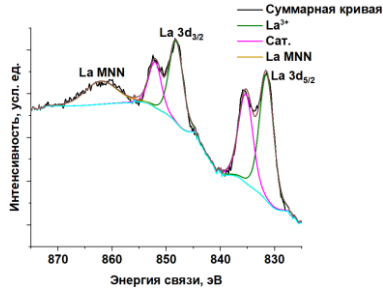
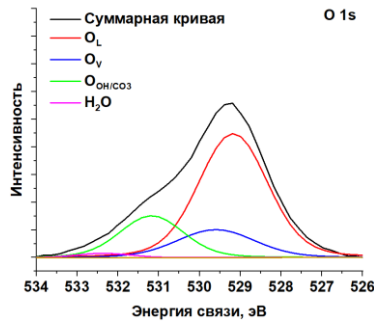
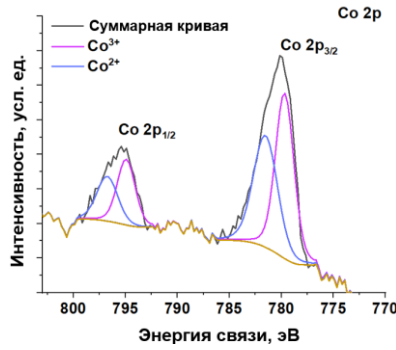
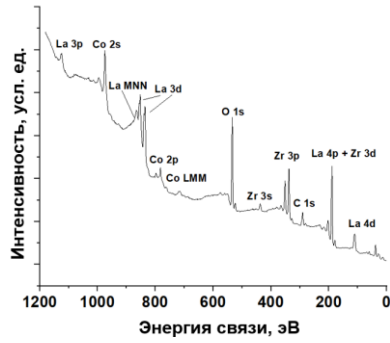
Вакуумирование при 100 °С, 30 мин

Рисунок 3.31 – ИК-спектры диффузного отражения молекулы-зонда СО для

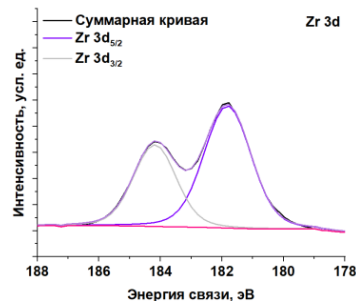
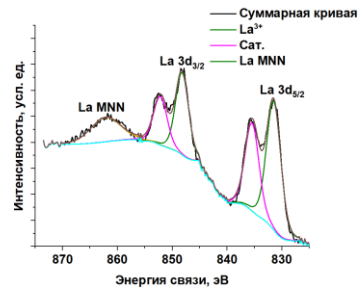
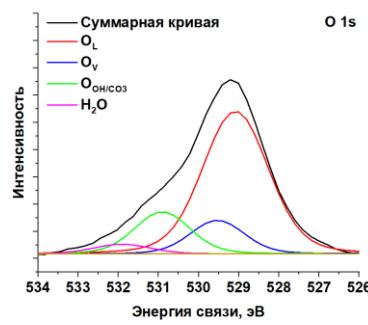
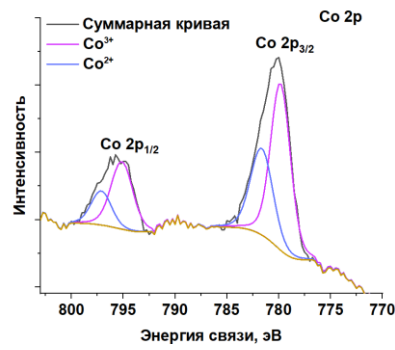
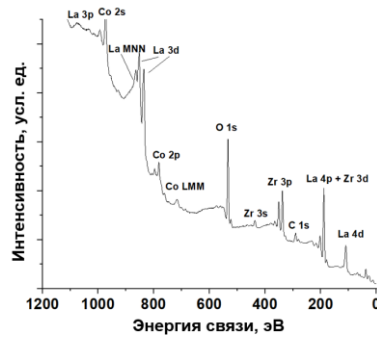
нанесенных на носители на основе ZrO_2 смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$.

Как можно заметить по данным Рисунка 3.31, полосы при 2061 – 2078 cm^{-1} относятся к линейному карбонилу кобальта $Co^{2+}-CO$; карбонилы лантана не образуются при комнатной температуре [140, 141, 142]. Полоса при 2178 cm^{-1} соответствует линейному карбонилу циркония: $Zr^{4+}-CO$ [143, 144, 145]. Карбонилы циркония неустойчивы при вакуумировании при комнатной температуре, тогда как полоса карбониллов кобальта сохраняется вплоть до температуры 100 °С. Видно, что прочность адсорбции СО на исследуемых образцах уменьшается в следующем ряду: $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La-глиц.-5_1-TН > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-глиц.-5_1-TН > LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-W-глиц.-5_1-TН$. Такой тренд может быть связан с различным содержанием координационно-ненасыщенных ионов Co^{2+} в этих материалах. Для проверки данной гипотезы были исследованы РФЭ-спектры (Рисунок 3.32).

**LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-
глищ.-5_1-ТН**



**LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глищ.-
5_1-ТН**



**LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-
глищ.-5_1-ТН**

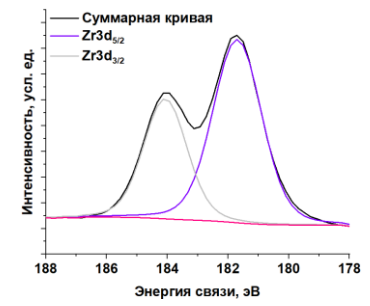
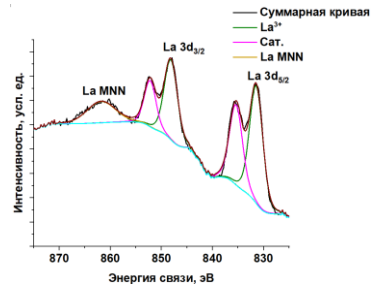
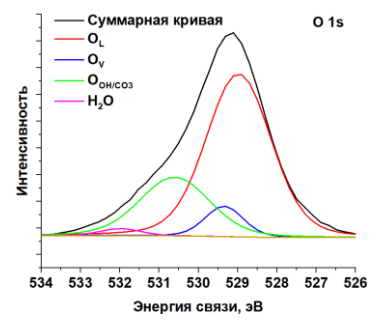
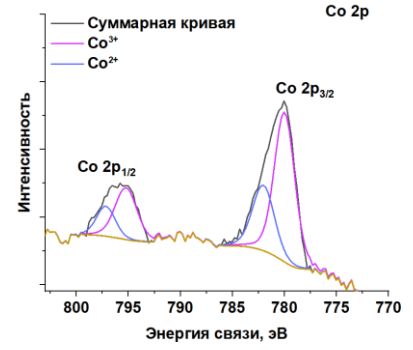
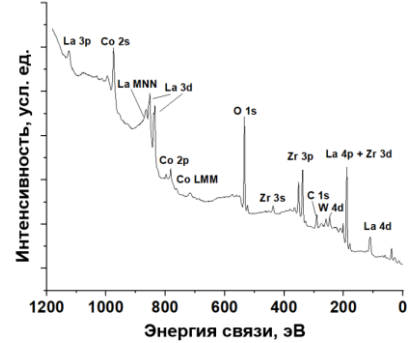


Рисунок 3.32 – РФЭ-спектры для нанесенных на носители на основе ZrO₂ смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃.

Следует отметить, что пики, соответствующие Co 2p_{3/2} и Co 2p_{1/2}, присутствуют в спектрах Co 2p всех 3 материалов при ~780 эВ и ~795 эВ, соответственно [146, 147]. ΔE = ~15 eV соответствует смешанному оксиду LaCoO₃ [148]. После деконволюции этих пиков становится возможным различить компоненты Co²⁺ (781.5 эВ и 796.6 эВ) и Co³⁺ (779.7 эВ и 794.9 эВ) [149, 150]. Соотношение Co²⁺/Co³⁺ вычислено посредством интегрирования пика Co 2p_{3/2}. Этот пик был выбран, так как у него значительно большая площадь по сравнению с Co 2p_{1/2}. Соотношение Co²⁺/Co³⁺ снижается в следующем ряду (таблица 3.17): LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН (0.82) > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глиц.-5_1-ТН (0.59) > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-глиц.-5_1-ТН (0.47). Такая же тенденция наблюдалась и для прочности адсорбции СО на поверхностных координационно-ненасыщенных ионах Co²⁺ (Рисунок 3.31). Таким образом, гипотеза о различном содержании ионов Co²⁺ в исследуемых образцах подтвердилась. Стоит также отметить, что для массивного LaCoO₃ характерно сопоставимое соотношение Co²⁺/Co³⁺ в сравнении с LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН (таблица 3.17).

РФЭ-спектры O 1s по аналогии с уже изученными – для ферритов меди и массивных LaMO₃ (M: Fe, Co, Ni) можно разделить на составляющие: O_L – решеточный кислород, O_V – кислород, адсорбированный на кислородных вакансиях; O_{ОН/СОЗ} – кислород гидроксильных групп и карбонатных отложений на поверхности и адсорбированную воду. Видно, что соотношение O_V/O_{total} (таблица 3.17) коррелирует с соотношением Co²⁺/Co³⁺, уменьшаясь в том же ряду: LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН (0.82) > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глиц.-5_1-ТН (0.59) > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-глиц.-5_1-ТН (0.47). Это связано с тем, что образование кислородных вакансий приводит к возникновению координационно ненасыщенных ионов Co²⁺ [137, 151]. Подобное явление наблюдали Li и соавт. (для Co₃O₄ и Co/HZSM-5, соответственно [117, 152]) и Lv с коллегами для LaCoO₃/кордиерит [153].

Таблица 3.17 – Данные о соотношениях $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и O_V/O_{total} для нанесенных на носители на основе ZrO_2 смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 .

| Образец | $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ | O_V/O_{total} |
|--|---------------------------------|------------------------|
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ | 0.82 | 0.16 |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ | 0.59 | 0.11 |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-W-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ | 0.47 | 0.06 |

Так как LaCoO_3 , нанесенный на $\text{ZrO}_2\text{-La}$, обладал большими соотношениями $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и O_V/O_{total} , для данного носителя проварьировано содержание фазы LaCoO_3 . На Рисунке 3.33 приведены дифрактограммы полученных образцов.

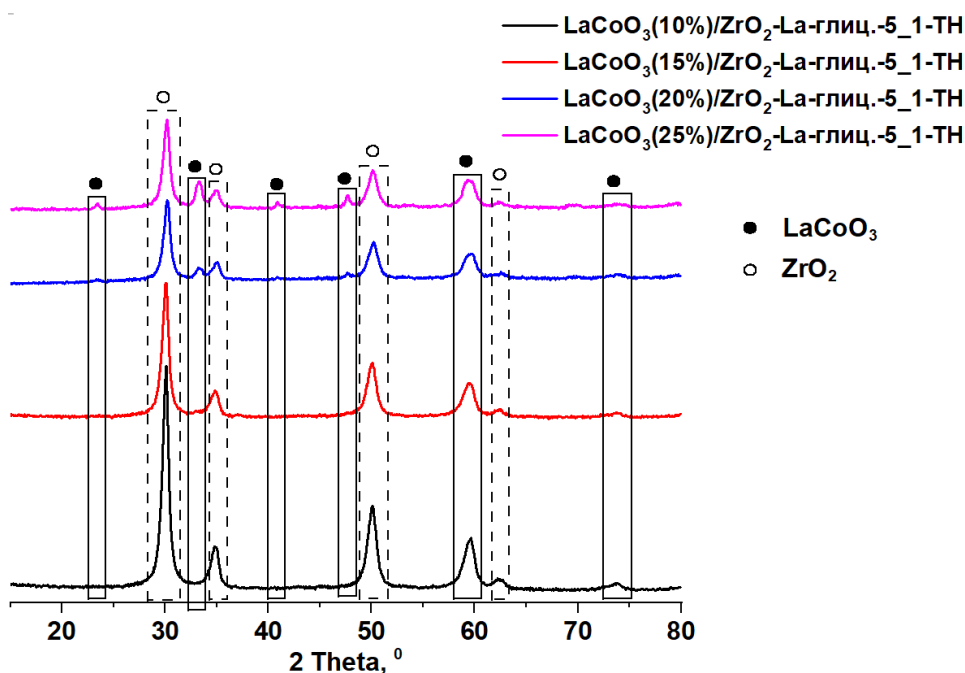
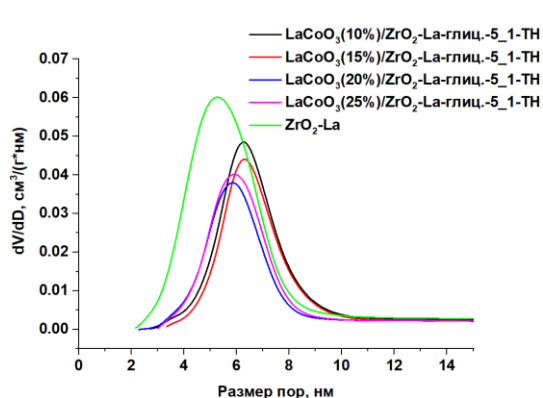


Рисунок 3.33 – Дифрактограммы нанесенных на $\text{ZrO}_2\text{-La}$ смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 при различных концентрациях фазы перовскита.

Для всех образцов характерно наличие пиков фаз ZrO_2 (JCPDS 00-049-1642) и LaCoO_3 (JCPDS 01-084-0848). Заметим, что с увеличением концентрации фазы LaCoO_3

происходит повышение интенсивности пиков, соответствующих LaCoO_3 , и снижение интенсивности пиков носителя.

Текстурные характеристики образцов приведены на Рисунке 3.34.



| Образец | АВЕТ, м²/г | V _{total} , см³/г |
|--|---------------|-------------------------------|
| LaCoO ₃ (10%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 79 | 0.20 |
| LaCoO ₃ (15%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 69 | 0.18 |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 69 | 0.17 |
| LaCoO ₃ (25%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 69 | 0.18 |
| ZrO ₂ -La | 124 | 0.24 |

Рисунок 3.34 – Текстурные характеристики нанесенных на $\text{ZrO}_2\text{-La}$ смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 при различных концентрациях фазы перовскита.

С увеличением содержания фазы LaCoO_3 удельная поверхность и объем пор падают (Рисунок 3.34). Видно, что образование фазы LaCoO_3 происходит, в первую очередь, в узких мезопорах носителя из-за их более высокого адсорбционного потенциала. По мере увеличения содержания LaCoO_3 он образуется и в более широких мезопорах, что приводит к снижению удельного объема пор. Удельный объем пор снизился на 25 % по сравнению с самим носителем, тогда как удельная поверхность уменьшилась значительно – на 44 %. Причиной этому служит тот факт, что более широкие мезопоры, оставаясь в меньшей степени заполненными фазой LaCoO_3 по сравнению с узкими мезопорами, вносят наибольший вклад в удельный объем пор, минимизируя его снижение. Узкие мезопоры вносят больший вклад в удельную поверхность. Поскольку эти мезопоры были заполнены в первую очередь, снижение удельной поверхности было более значительным.

По данным СЭМ-снимков (Рисунок 3.35) видно, что для всех образцов характерны одинаковые размеры частиц, равномерное распределение кобальта и близкие к теоретическим содержания элементов.

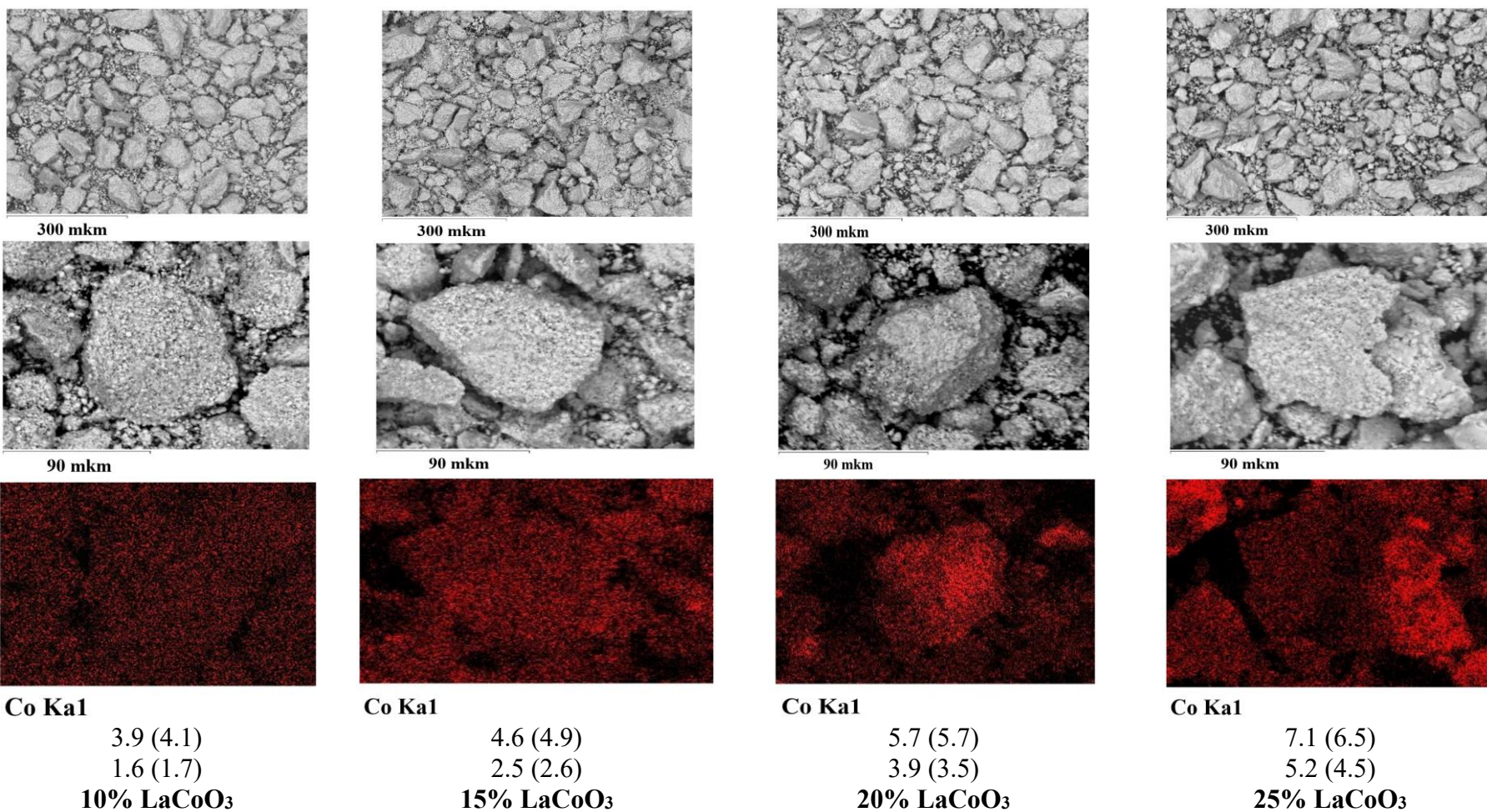


Рисунок 3.35 – СЭМ-снимки нанесенных на ZrO₂-La смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃ при различных концентрациях фазы перовскита. В скобках указаны теоретическое содержание элементов.

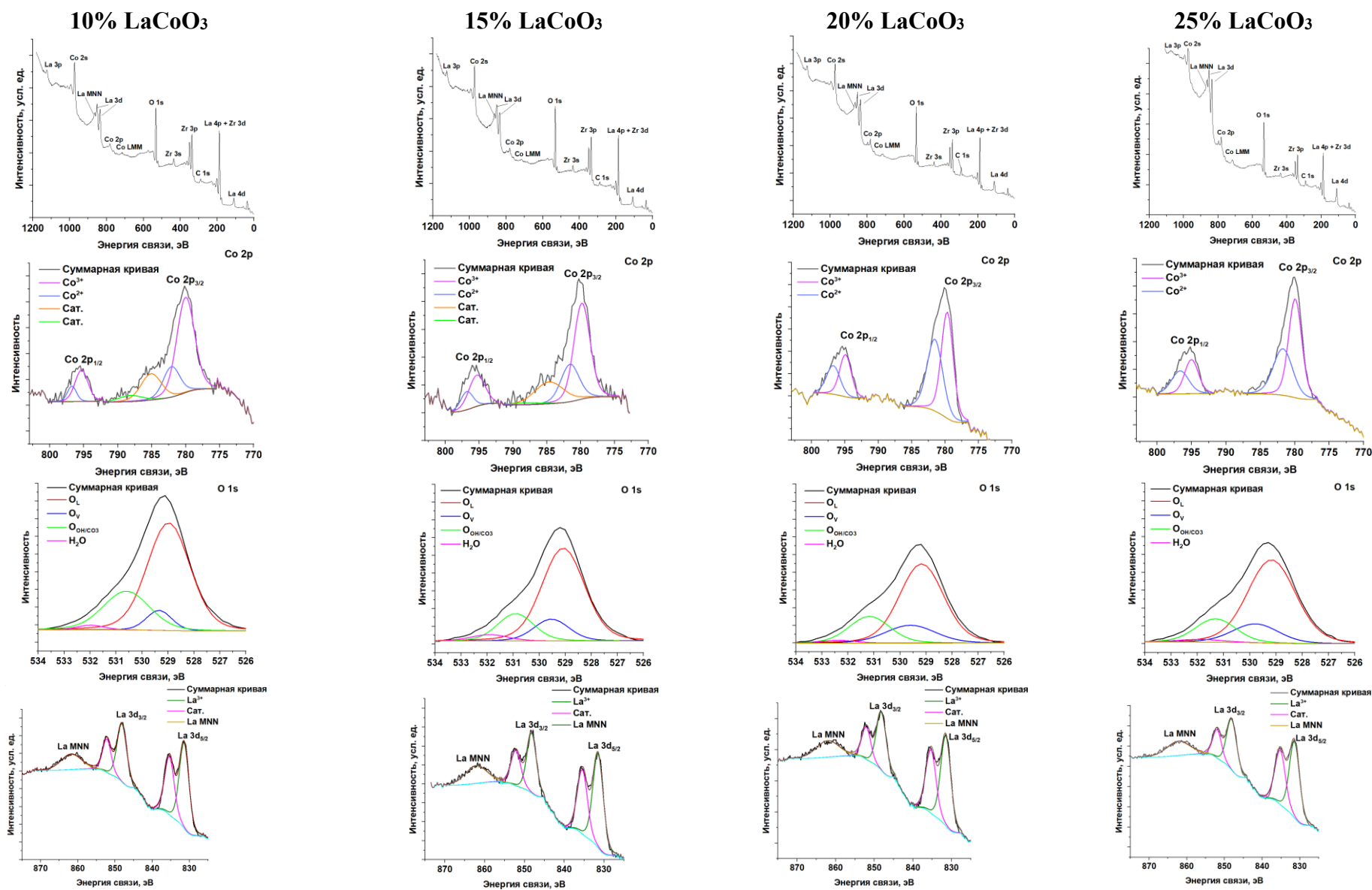


Рисунок 3.36 – РФЭ-спектры нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$ при различных концентрациях фазы перовскита.

На Рисунке 3.36 приведены РФЭ-спектры образцов нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$ при различных концентрациях фазы перовскита. Интересующие области: Co 2p и O 1s. При содержании $LaCoO_3$ 10 % и 15 % наблюдаются пики сателлитов в области 785 – 790 эВ. Это может быть признаком наличия Co_3O_4 в поверхностных слоях [154]. При увеличении содержания $LaCoO_3$ эти пики исчезают. При этом также происходит увеличение соотношений Co^{2+}/Co^{3+} и O_V/O_{total} (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Данные о соотношениях Co^{2+}/Co^{3+} и O_V/O_{total} для нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$ при различных концентрациях фазы перовскита.

| Образец | Co^{2+}/Co^{3+} | O_V/O_{total} |
|--|-------------------|-----------------|
| $LaCoO_3(10\%)/ZrO_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | 0.33 | 0.06 |
| $LaCoO_3(15\%)/ZrO_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | 0.44 | 0.11 |
| $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | 0.82 | 0.16 |
| $LaCoO_3(25\%)/ZrO_2$ -La-глищ.-5_1-ТН | 0.68 | 0.15 |

Поскольку носитель ZrO_2 -La и содержание фазы $LaCoO_3$ 20% оказались оптимальны с точки зрения соотношений Co^{2+}/Co^{3+} и O_V/O_{total} , для образца $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2$ -La-глищ.-5_1-ТН был проведен сравнительный синтез с использованием СВЧ-активации в микроволновой печи. Сравнение дифрактограмм двух образцов приведено на Рисунке 3.37.

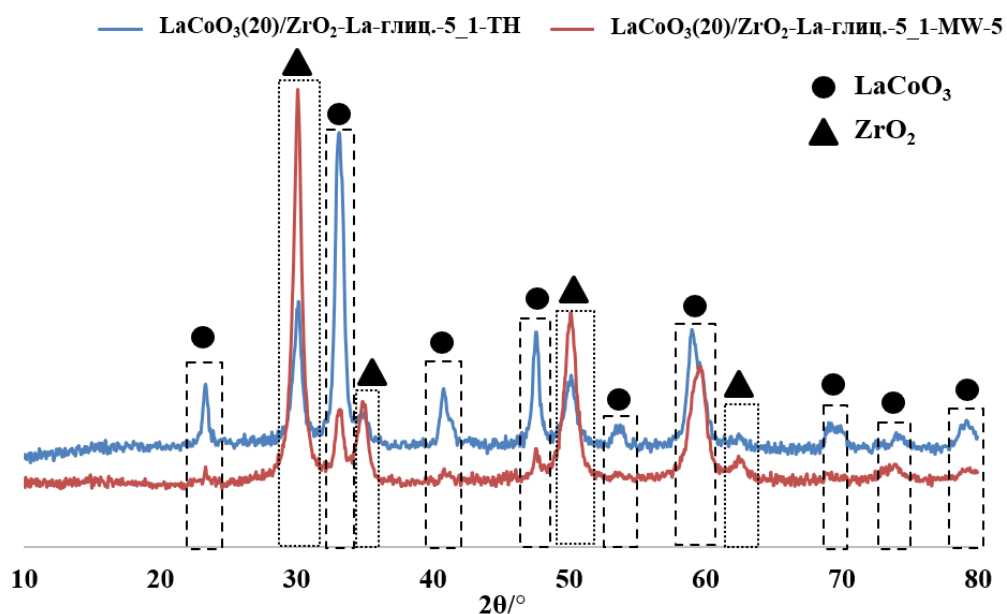


Рисунок 3.37 – Дифрактограммы нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$, синтезированные при термическом нагреве и с использованием СВЧ-активации.

Исходя из Рисунка 3.37, видно, что при использовании СВЧ-активации также образуется фаза перовскита $LaCoO_3$.

В таблице 3.19 и на Рисунке 3.38 приведены данные об удельной поверхности и объеме пор сравниваемых образцов, а также распределение пор по размерам, соответственно.

Таблица 3.19 – Данные об удельных поверхности и объеме пор нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$, синтезированные при термическом нагреве и с использованием СВЧ-активации.

| Образец | $A_{в\text{ет}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|--|--|---|
| $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2$ -La-глиц.-5_1-ТН | 69 | 0.17 |
| $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2$ -La-глиц.-5_1-МВ-5 | 72 | 0.19 |

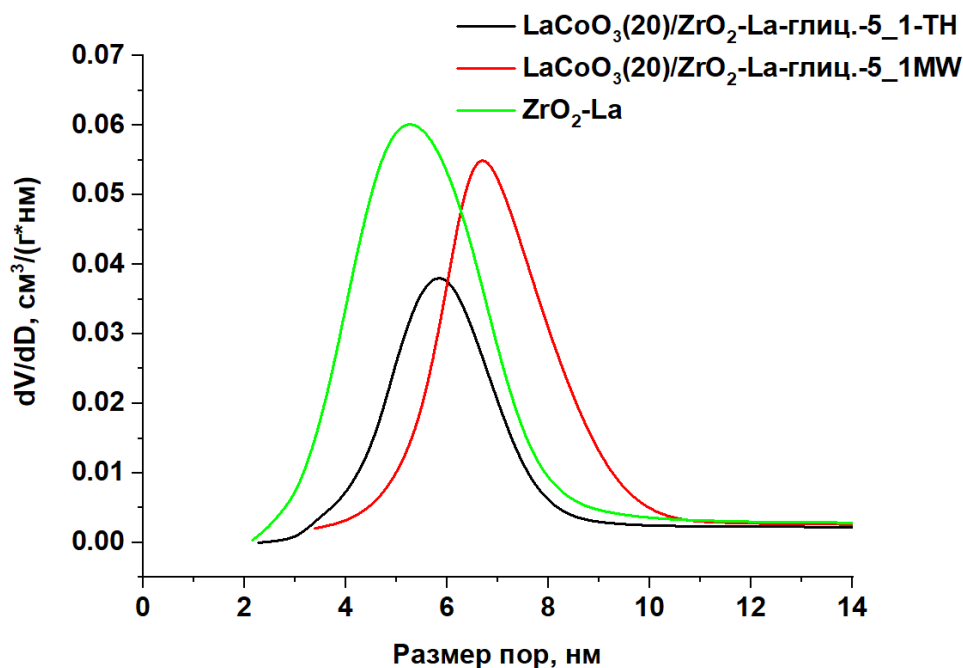


Рисунок 3.38 – Распределение пор по размерам для нанесенных на ZrO₂-La смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃, синтезированные при термическом нагреве и с использованием СВЧ-активации.

Удельные поверхности и объемы пор описываемых образцов сопоставимы (таблица 3.19). Для образца, синтезированного с использованием СВЧ-активации, характерно смещение распределения пор в область более широких мезопор (Рисунок 3.38).

Согласно данным СЭМ (Рисунок 3.39), для обоих образцов характерно равномерное распределение кобальта по поверхности подложки и сопоставимые размеры частиц порядка 90 мкм.

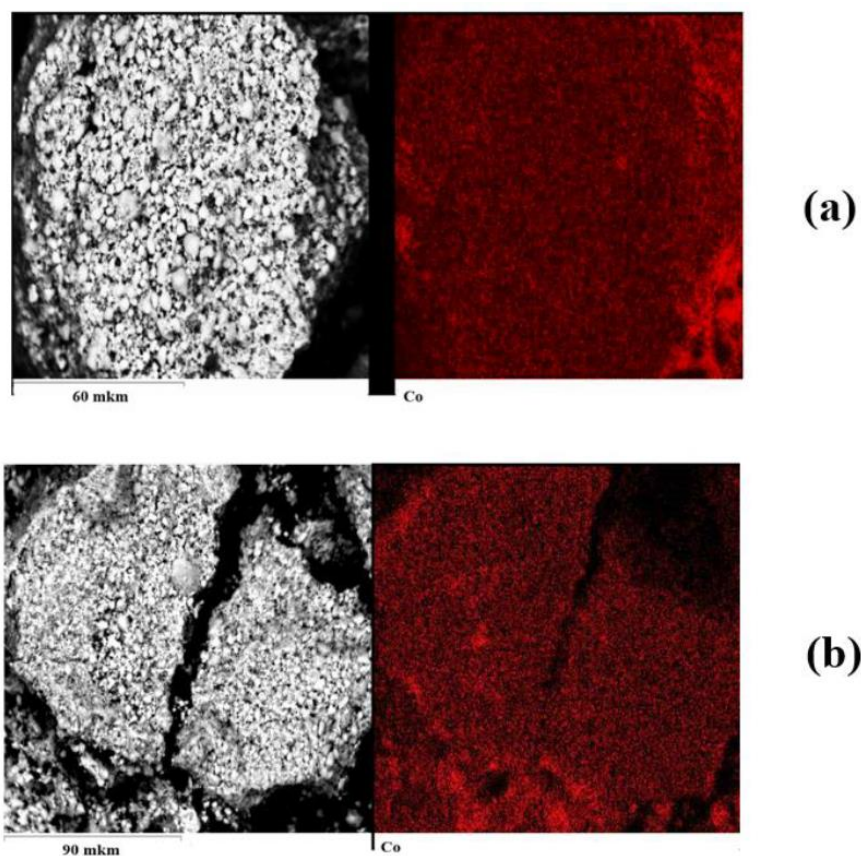


Рисунок 3.39 – СЭМ-снимки нанесенных на ZrO_2 -La смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$, синтезированные при термическом нагреве (a) и с использованием СВЧ-активации (b).

Сравнение РФЭ-спектров обсуждаемых образцов приведено на Рисунке 3.40. Видно, что электронное состояние кобальта в обоих материалах одинаковое с точки зрения соотношения Co^{2+}/Co^{3+} . При этом для образца, полученного с использованием СВЧ-активации, характерно большее соотношение O_V/O_{total} : 0.19 против 0.16 у образца, полученного при термическом нагреве.

LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН

LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-MW-5

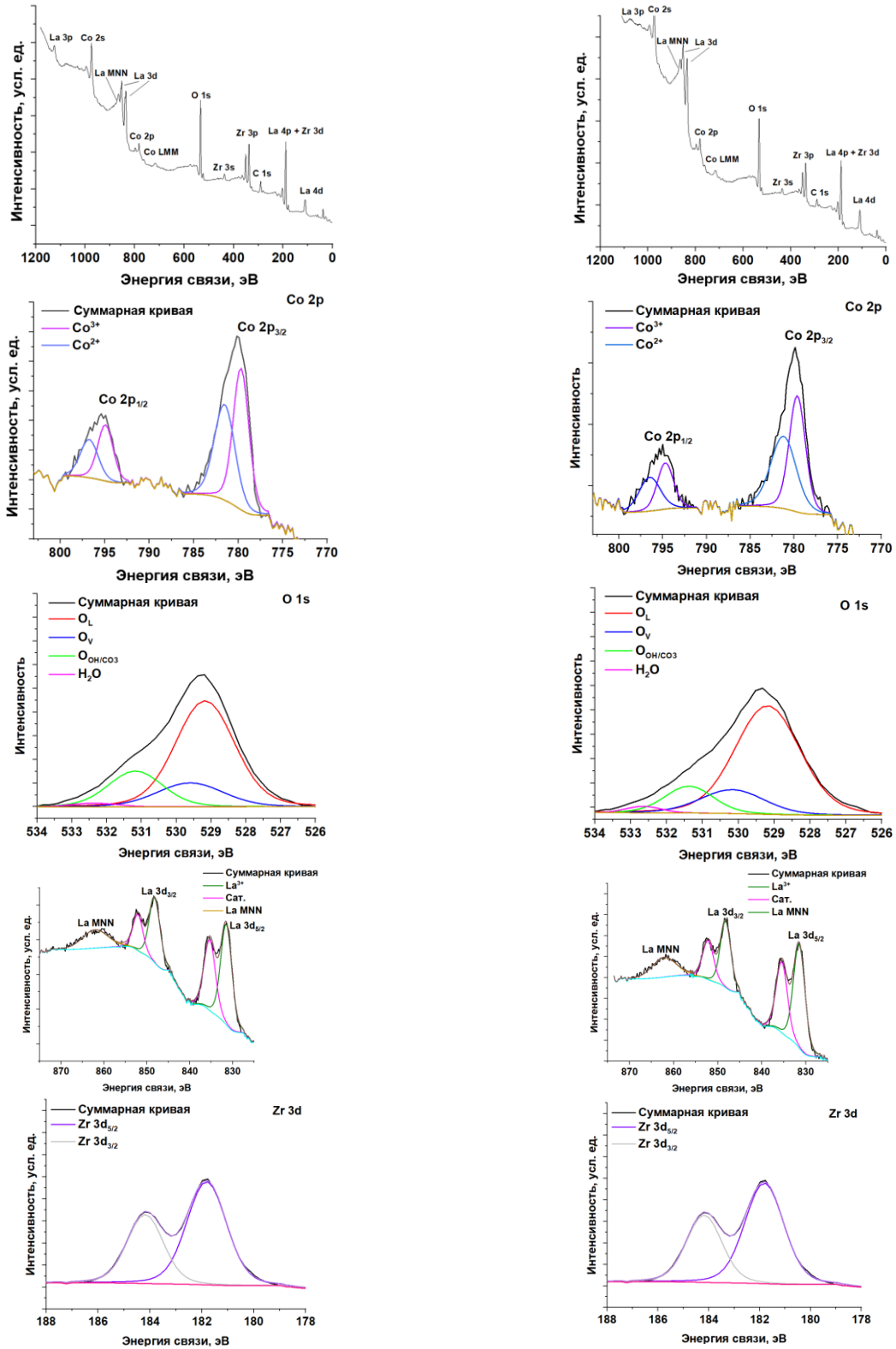


Рисунок 3.40 – РФЭ-спектры нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃, синтезированные при термическом нагреве и с использованием СВЧ-активации.

3.3 Разложение N_2O в присутствии полученных образцов

3.3.1 Разложение N_2O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели $CuFe_2O_4$

Сначала каталитические свойства феррита меди сравнили с оксидами железа (III) и меди (II) в разложении N_2O . Соответствующие температурные кривые приведены на Рисунке 3.41.

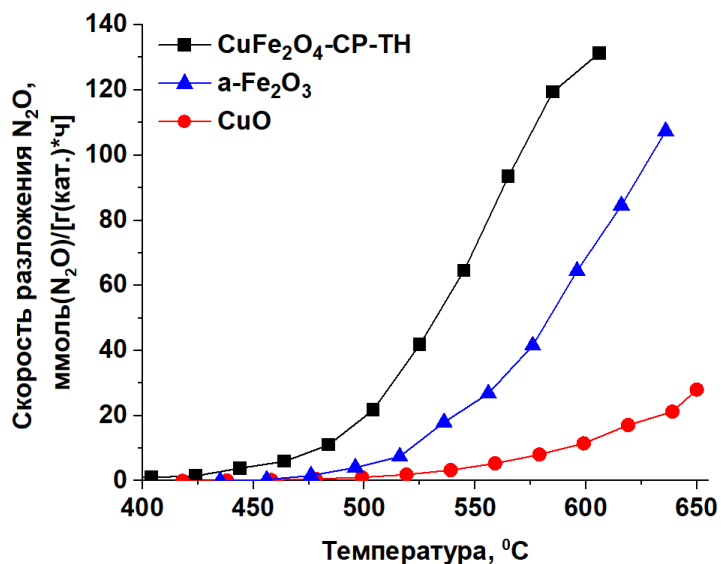


Рисунок 3.41 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии феррита меди с оксидами железа (III) и меди (II) (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Можно сделать вывод, что N_2O разлагается с меньшей скоростью в присутствии α - Fe_2O_3 и CuO , по сравнению с ферритом меди.

Далее нужно было выяснить, какой метод синтеза феррита меди позволяет получить материал с лучшими каталитическими свойствами в разложении N_2O . На Рисунке 3.42 приведены температурные кривые скорости разложения N_2O в

присутствии ферритов меди, синтезированных методами соосаждения и с использованием органических добавок.

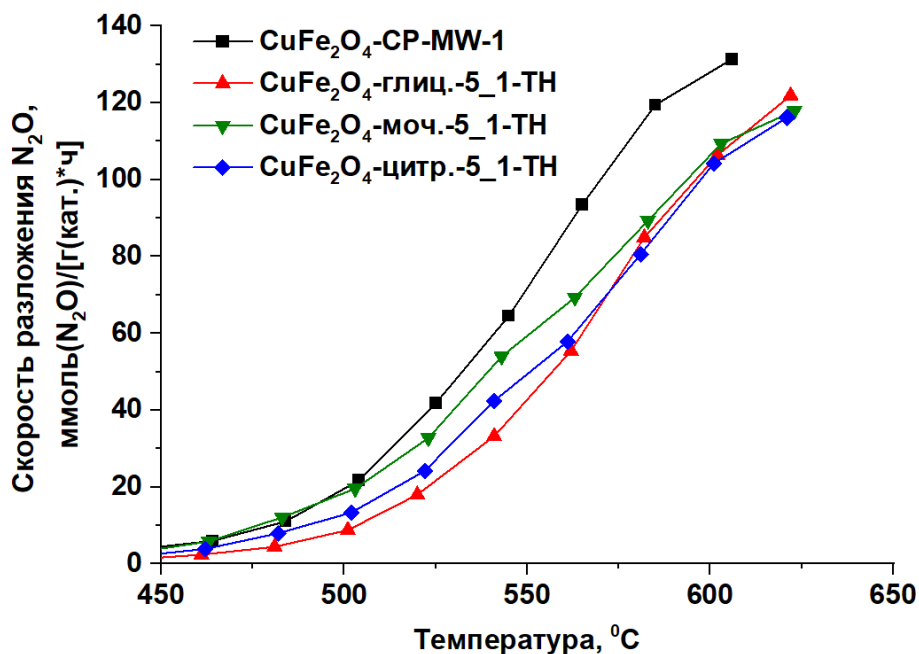


Рисунок 3.42 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии ферритов меди, синтезированных методами соосаждения и с использованием органических добавок (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

По данным Рисунка 3.41 видно, что феррит меди, синтезированный методом соосаждения, позволяет разлагать N_2O с большей скоростью, начиная с температуры $525 \text{ }^\circ\text{C}$. Это может быть связано с несколькими факторами:

- меньшее количество примесей фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO (Рисунок 3.1);
- в 2.5 раза меньший размер кристаллитов CuFe_2O_4 (таблица 3.4);
- в 3 раза большая удельная поверхность и объем пор (таблица 3.5).

В совокупности указанные факторы способствуют более высокой скорости разложения N_2O в присутствии феррита меди, полученного методом соосаждения. Далее было интересно изучить влияние микроволновой активации на скорость

разложения N_2O в присутствии получаемого соосаждением $CuFe_2O_4$. На Рисунке 3.43 представлено сравнение соответствующих температурных кривых.

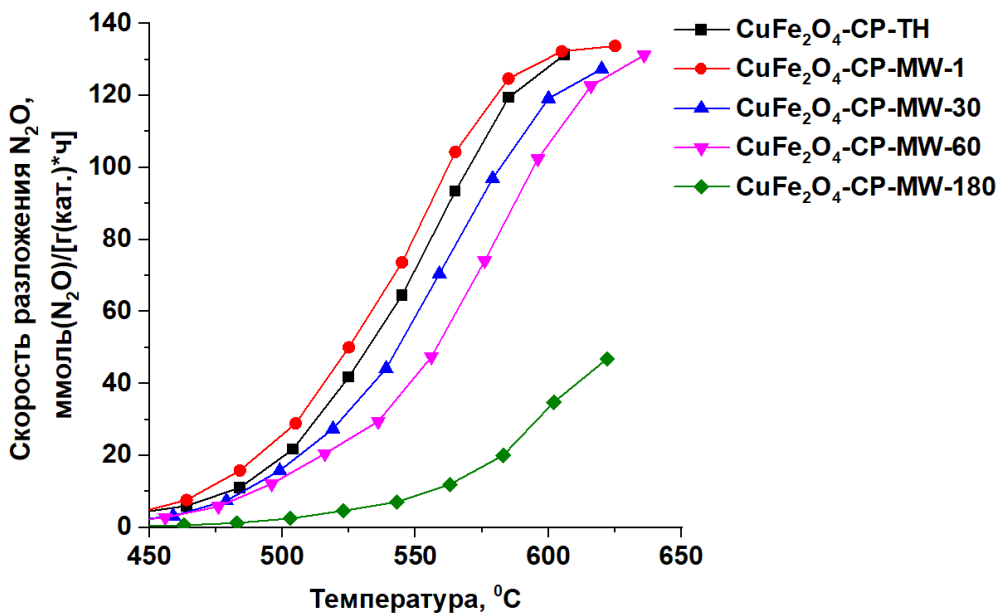


Рисунок 3.43 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии ферритов меди, синтезированных методом соосаждения при термическом и микроволновом нагреве с различным временем СВЧ-активации (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Как показано на Рисунке 3.43, с увеличением времени СВЧ-активации происходит снижение скорости разложения N_2O в присутствии синтезированных ферритов меди. Для этого есть несколько причин:

- По мере увеличения времени микроволновой обработки происходит быстрый рост кристаллов примесей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO (Рисунок 3.5), которые, как было показано выше, менее активны в разложении N_2O (Рисунок 3.41);
- С повышением времени СВЧ-обработки также увеличивается и размер кристаллитов $CuFe_2O_4$ (таблица 3.6) с 13 до 40 нм;

- Повышение времени выдержки в СВЧ-поле с 1 мин до 3 ч способствует снижению удельной поверхности и объема пор в 5 раз (таблица 3.7).

Стоит отметить, что при времени выдержки в СВЧ-поле, равном 1 мин, феррит меди обладает в 2.3 раза меньшей удельной поверхностью, по сравнению с образцом, полученным при термическом нагреве. Однако при этом образец $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ показал сопоставимую скорость разложения N_2O (Рисунок 3.43). Большая активность поверхности $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-MW-1}$ может быть связана с большей концентрацией кислородных вакансий (O_V/O_{total}) и соотношением $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ в сравнении с материалом, полученным при термическом нагреве (таблица 3.8). Наиболее отчетливо это заметно при сравнении указанных соотношений в расчете на 1 м^2 поверхности: $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$ в 2 раза больше, а O_V/O_{total} в 3.3 раза больше по сравнению с аналогичными показателями для $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CP-TH}$. На Рисунке 3.44 показано сравнение удельных активностей рассматриваемых образцов и корреляции с $(O_V/O_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$ и $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$.

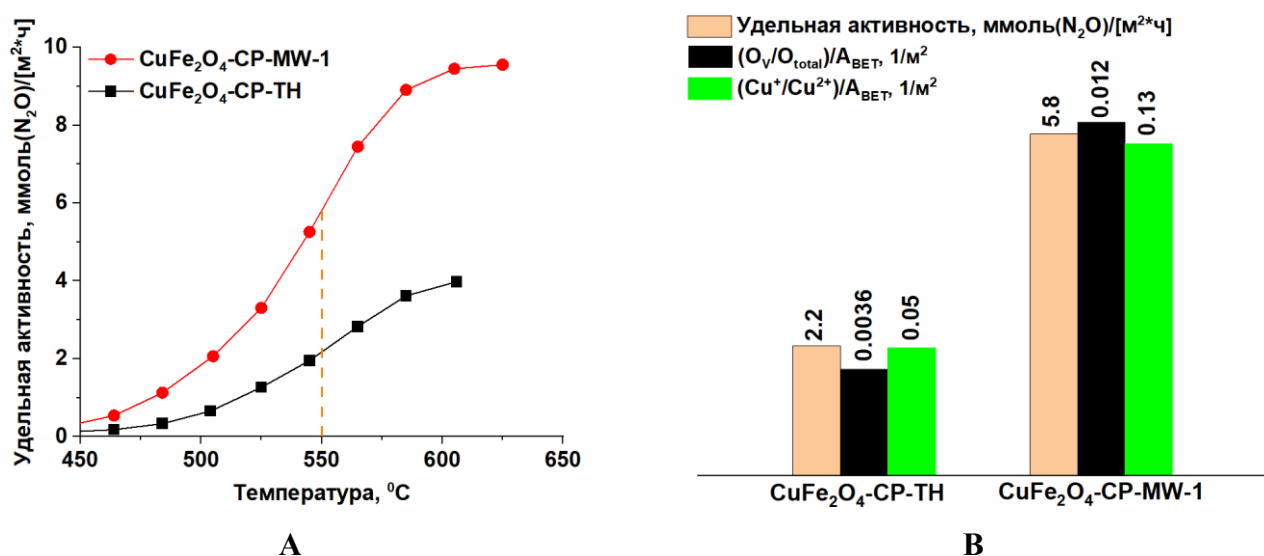


Рисунок 3.44 – Температурные кривые удельных активностей (А) и корреляции удельной активности при 550 °C с $(O_V/O_{\text{total}})/A_{\text{ВЕТ}}$ и $(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})/A_{\text{ВЕТ}}$ (В) для ферритов меди, синтезированных методом соосаждения при термическом и 1 мин микроволновом нагреве (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Таким образом, 1 мин выдержка образца в СВЧ-поле позволяет получить феррит меди с большей удельной активностью вследствие большего содержания кислородных вакансий и координационно-ненасыщенных ионов Cu^+ . Количество кислородных вакансий коррелирует с содержанием координационно ненасыщенных ионов металлов в решетке оксидных материалов, как уже было отмечено ранее. Эти ионы, образуя Льюисовские кислотно-основные пары $\text{M}^{n+}-\text{O}^-$, могут выступать как активные центры в реакции разложения N_2O [155]. В нашем случае в качестве координационно-ненасыщенных ионов выступают ионы Cu^+ . Полагаем, что активными центрами ферритов меди являются структуры $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^+$, образующиеся вследствие возникновения кислородных вакансий (Рисунок 3.45) [156 – 158]. Активные центры $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^+$, характерные для феррита меди, также обнаружены Ding с коллегами при исследовании реакций жидкофазного окисления [158].

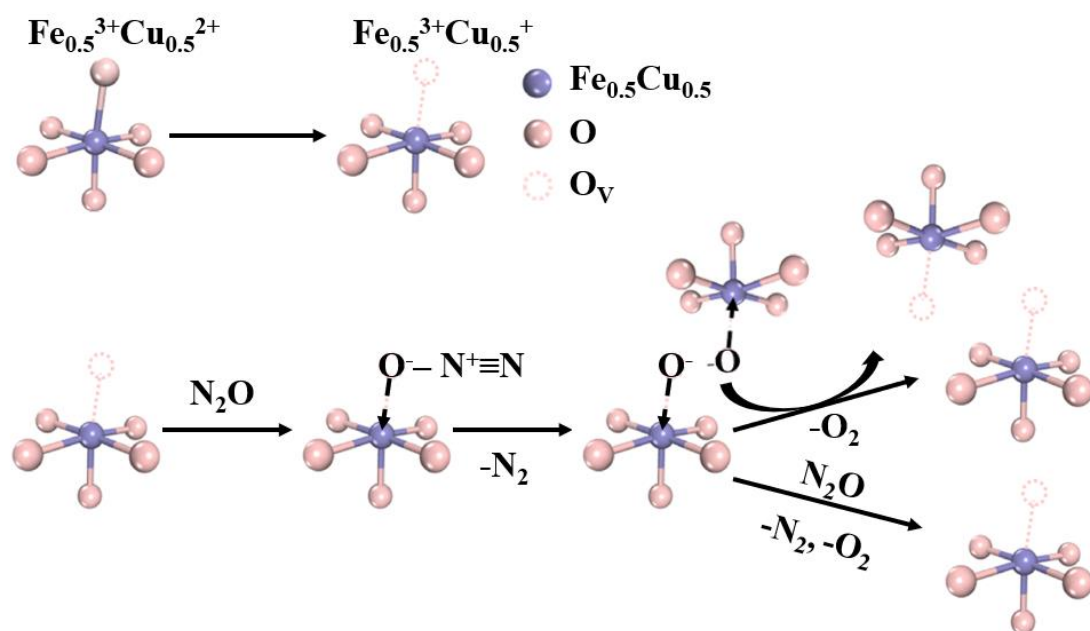


Рисунок 3.45 – Предполагаемый механизм разложения N_2O в присутствии ферритов меди.

Нами дополнительно изучена кинетика разложения N_2O в присутствии $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 и $CuFe_2O_4$ -CP-TH. Результаты сведены в таблицу 3.20.

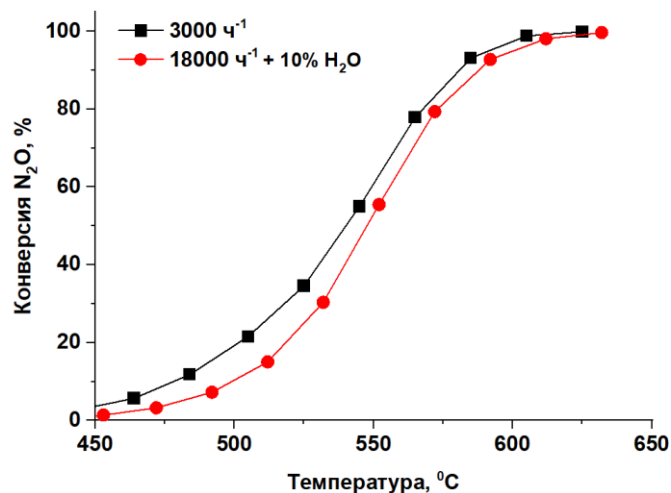
Таблица 3.20 – Данные об удельных скоростях разложения N_2O и энергиях активации в присутствии образцов $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 и $CuFe_2O_4$ -CP-TH в области малых конверсий.

| Образец | Удельная скорость разложения N_2O , моль/(м ² ·с) ¹ | Энергия активации, кДж/моль |
|----------------------|---|-----------------------------|
| $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 | $4.4 \cdot 10^{-9}$ | 105 |
| $CuFe_2O_4$ -CP-TH | $1.7 \cdot 10^{-9}$ | 78 |

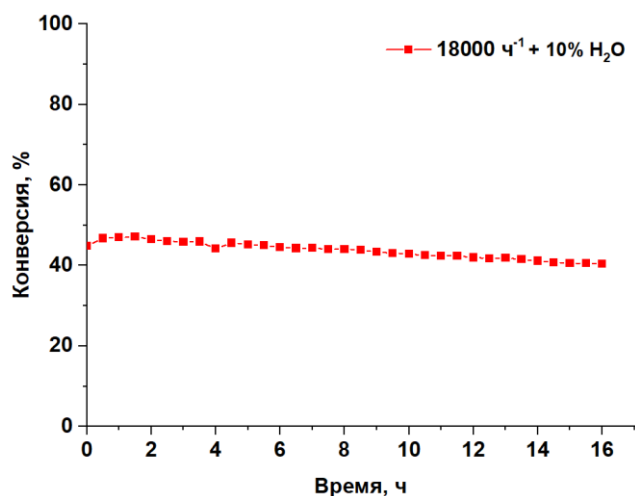
¹455 °С

Видно, что скорость разложения N_2O в присутствии $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 в 2.6 раз больше по сравнению с $CuFe_2O_4$ -CP-TH. Однако энергия активации ниже для $CuFe_2O_4$ -CP-TH.

Для лучшего из катализаторов, $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1, исследовано влияние на скорость разложения N_2O объемной скорости подачи сырья и разбавления сырьевого потока 10% водяного пара (Рисунок 3.46).



A



B

Рисунок 3.46 – Температурные кривые конверсии N₂O при варьировании объемной скорости подачи и введении водяного пара в сырьевой поток (A); изучение стабильности катализатора CuFe₂O₄-CP-MW-1 при 547 °С, объемной скорости подачи N₂O 18000 ч⁻¹ в присутствии водяного пара (B).

По данным Рисунка 3.46 (A) видно, что увеличение объемной скорости подачи в 6 раз и разбавление сырьевого потока 10% водяного пара приводит к незначительному смещению температурной кривой конверсии в высокотемпературную область (на 5 – 15 °С). Катализатор CuFe₂O₄-CP-MW-1 оказался стабильным в присутствии водяного пара (Рисунок 3.46 (B)). Видно, что материал

позволяет сохранить конверсию N_2O на одном уровне в течение 14 ч эксперимента в присутствии 10 % водяного пара и повышенной объемной скорости подачи 18000 ч^{-1} .

Также была исследована скорость разложения N_2O в присутствии нанесенного феррита меди $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2-La-CP-MW-1$. На Рисунке 3.47 приведено сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии массивного и нанесенного феррита меди.

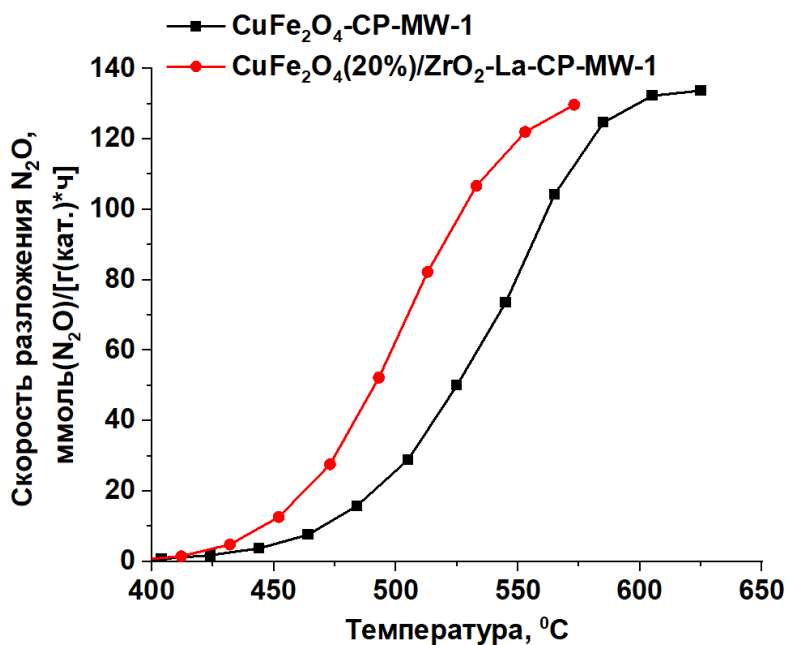


Рисунок 3.47 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии массивного и нанесенного феррита меди (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Как видно по данным Рисунка 3.47, нанесение фазы феррита меди на носитель ZrO_2-La способствует смещению температурной кривой скорости разложения N_2O в низкотемпературную область. Так происходит за счет больших удельной поверхности и объема пор у нанесенного феррита меди (таблица 3.9).

В таблице 3.21 представлено сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации для массивного и нанесенного феррита меди в области малых

конверсий. Видно, что нанесенный образец, несмотря на более высокую энергию активации, показывает сопоставимую удельную скорость разложения N_2O при температуре ниже на $30\text{ }^\circ\text{C}$. Более высокая энергия активации может быть связана с меньшим содержанием феррита меди в нанесенном образце по сравнению с массивным.

Таблица 3.21 – Сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации для массивного и нанесенного феррита меди в области малых конверсий.

| Образец | Удельная скорость разложения N_2O , моль/($m^2 \cdot c$) ^[1] | Энергия активации, кДж/моль |
|-------------------------------------|---|-----------------------------|
| $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 | $9.8 \cdot 10^{-10}$ | 105 |
| $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2$ -La-CP-MW-1 | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | 153 |

¹425 °C

3.3.2 Разложение N_2O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni)

Сначала была изучено влияние природы металла M в структуре $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) на скорость разложения N_2O (Рисунок 3.48). Видно, что скорость разложения N_2O в присутствии описываемых образцов коррелирует с содержанием кислородных вакансий и снижается в ряду: $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН > $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН > $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН. Соотношение O_V/O_{total} для $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН и $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН близки, тем не менее скорость разложения N_2O в присутствии первого значительно выше. Это может быть связано со значительным количеством примесей в образце $LaNiO_3$ -глиц.-5_1-ТН (Рисунок 3.11), что в совокупности с низкими удельной поверхностью и объемом пор (Рисунок 3.13) снижает доступность активных центров. Удельная поверхность $LaFeO_3$ -глиц.-5_1-ТН сопоставима с $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН, а удельный объем пор и вовсе больше (Рисунок 3.13), однако скорость разложения N_2O

в присутствии феррита лантана самая низкая. Это говорит о том, что ключевую роль в реакции разложения N_2O играют кислородные вакансии сравниваемых образцов.

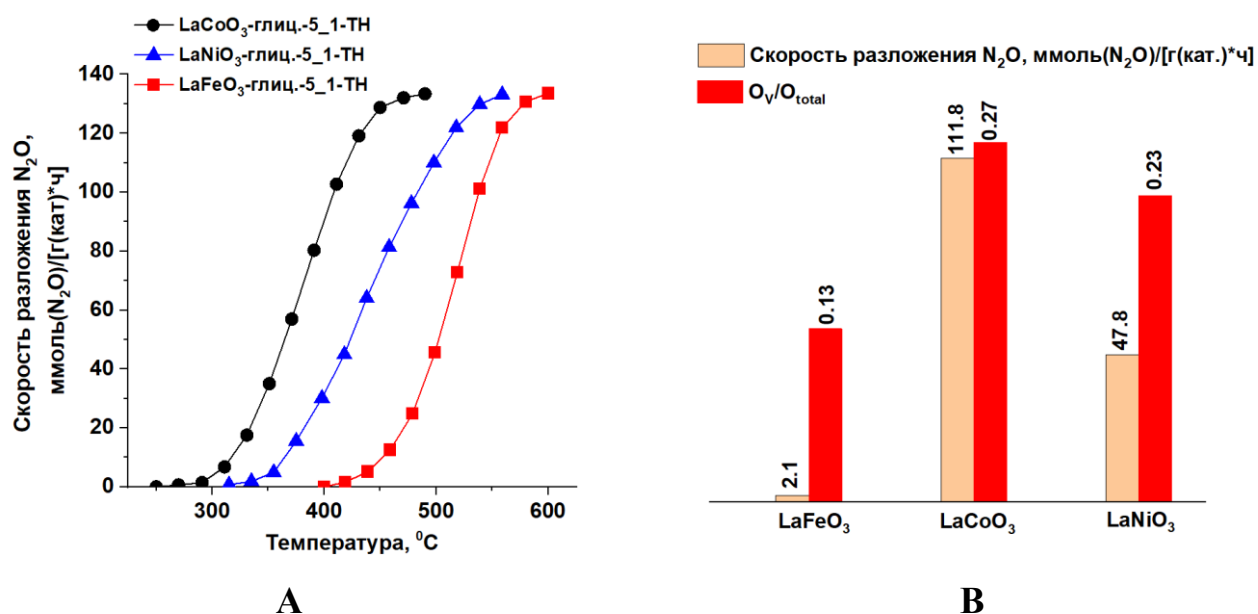


Рисунок 3.48 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в

присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) (A) и корреляция скорости разложения N_2O при 425 °C с содержанием кислородных вакансий (B) (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Для последующих исследований выбран кобальтат лантана ввиду более высокой скорости разложения N_2O в присутствии данного материала. Далее изучено влияние мольного соотношения глицин : $(La^{3+} + Co^{2+})$ на скорость разложения N_2O в присутствии $LaCoO_3$ (Рисунок 3.49).

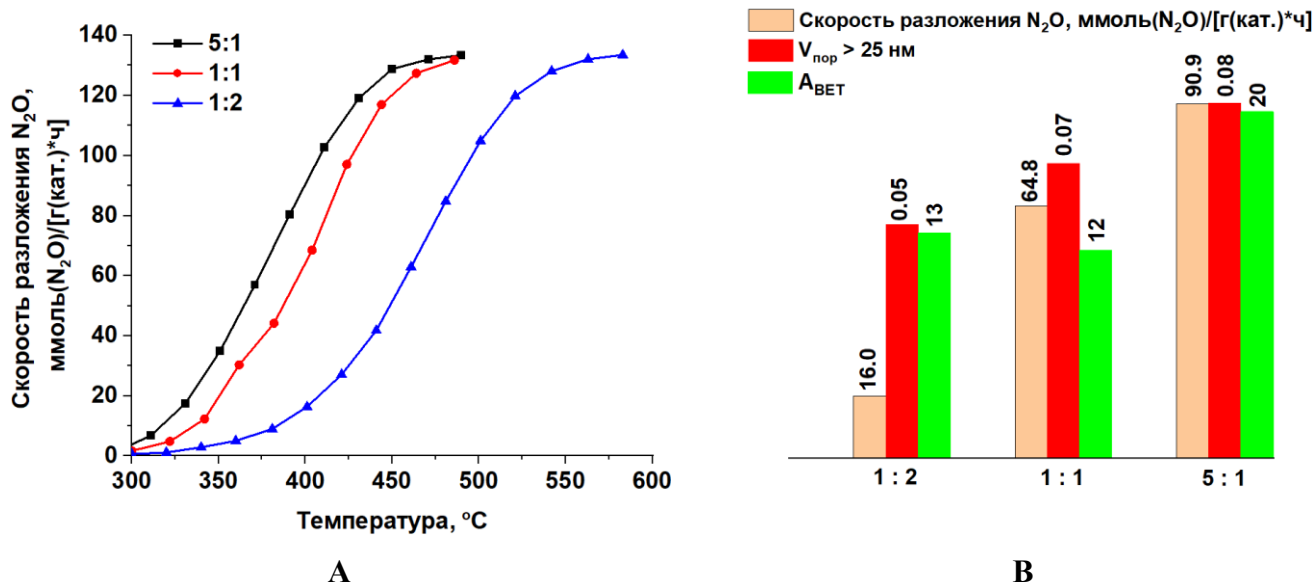


Рисунок 3.49 – Температурные кривые скорости разложения N₂O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃ при различных мольных соотношениях глицин : (La³⁺ + Co²⁺) (A) и корреляции скорости разложения N₂O при 400 °C с текстурными характеристиками образцов (B) (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Как уже было показано в разделе 3.2.3, при любом мольном соотношении глицин : (La³⁺ + Co²⁺) образовывалась фаза перовскита LaCoO₃. Однако образцы различались удельными поверхностями и объемами пор (Рисунок 3.17). Возможно, именно текстурные характеристики оказывают сильное влияние на скорость разложения N₂O в присутствии обсуждаемых образцов (Рисунок 3.49 (B)). Видно, что оптимальным является мольное соотношение глицин : (La³⁺ + Co²⁺), равное 5 : 1. Данный образец обладает наибольшими удельной поверхностью (20 м²/г) и удельным объемом широких мезопор (0.08 см³/г).

Далее интересно проанализировать влияние природы органической добавки, вводимой на стадии синтеза LaCoO₃, на скорость разложения N₂O в присутствии получаемых образцов. Результаты этого сравнения приведены на Рисунке 3.50.

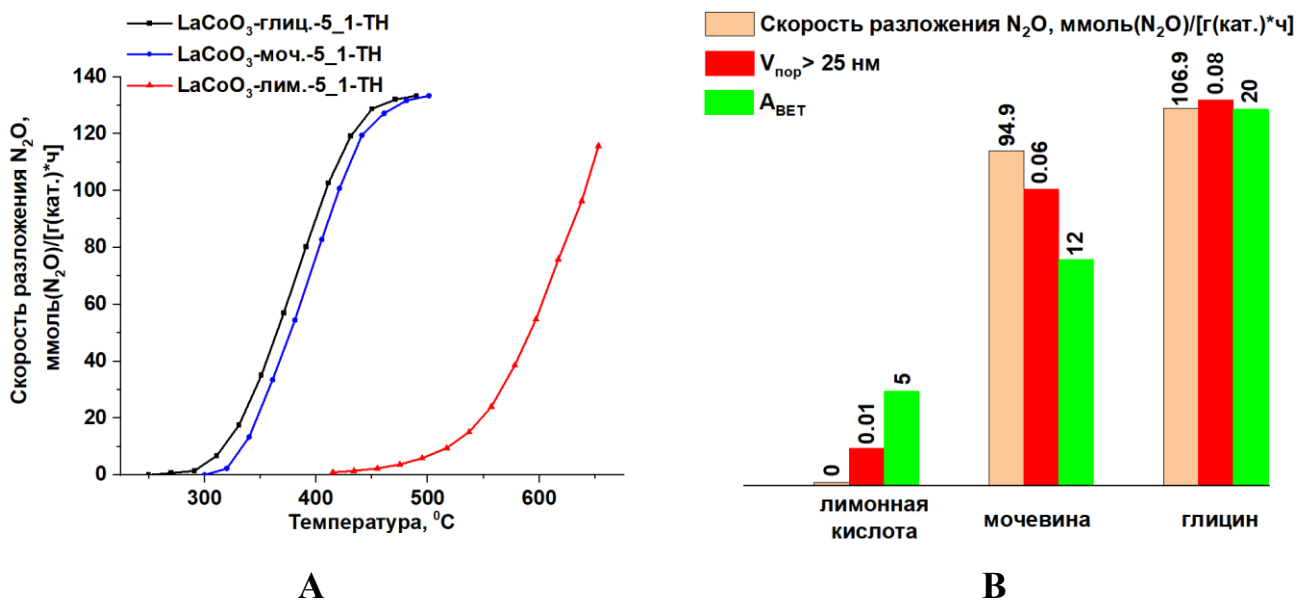


Рисунок 3.50 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$, полученных с использованием различных органических добавок (глицин, мочеви́на, лимонная кислота) – (А) и корреляции скорости разложения N_2O при 415 $^{\circ}C$ с текстурными характеристиками образцов – (В) (объемная скорость подачи – 3000 $ч^{-1}$).

По данным Рисунка 3.50 (В) видно, что скорость разложения N_2O в присутствии исследуемых материалов коррелирует с удельными поверхностью и объемом широких мезопор. Для образцов, синтезированных с использованием глицина и мочевины, значения скорости разложения N_2O наибольшие и близкие. Однако для дальнейших исследований в качестве органической добавки выбран именно глицин, так как он способствует образованию однофазного $LaCoO_3$ со структурой перовскита (Рисунок 3.18) с лучшими текстурными характеристиками (Рисунок 3.21).

Далее исследовано влияние мольного соотношения $La^{3+} : Co^{2+}$ при синтезе $LaCoO_3$ на скорость разложения N_2O (Рисунок 3.51).

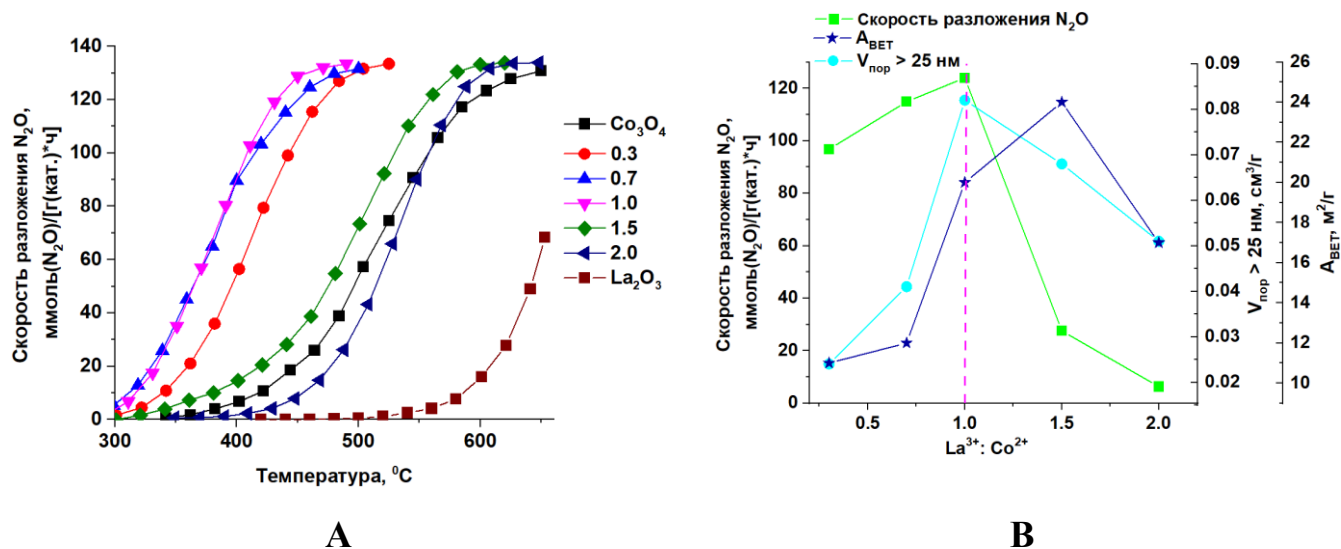


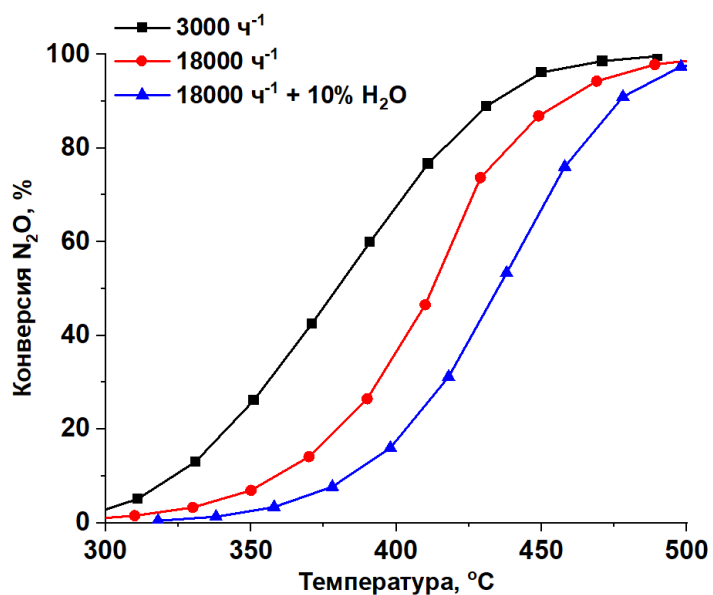
Рисунок 3.51 – Температурные кривые скорости разложения N₂O в присутствии массивных смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO₃, полученных с различным мольным соотношением La³⁺ : Co²⁺, (A) и корреляции скорость разложения N₂O при 440 °C с текстурными характеристиками образцов – (B) (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Как видно из Рисунка 3.51 (B), оптимальным с точки зрения скорости разложения N₂O является мольное соотношение La³⁺ : Co²⁺, равное 1.0. При нем достигаются высокие значения удельной поверхности (20 м²/г) и объема широких мезопор (0.08). Увеличение содержания кобальта в меньшей степени снижает скорость разложения N₂O, чем увеличение содержания лантана. Видимо, это связано с образованием на поверхности образцов с повышенным содержанием кобальта фазы Co₃O₄ (Рисунок 3.22), которая менее активна, чем LaCoO₃, но более активна, чем La₂O₃ (Рисунок 3.51 (A)).

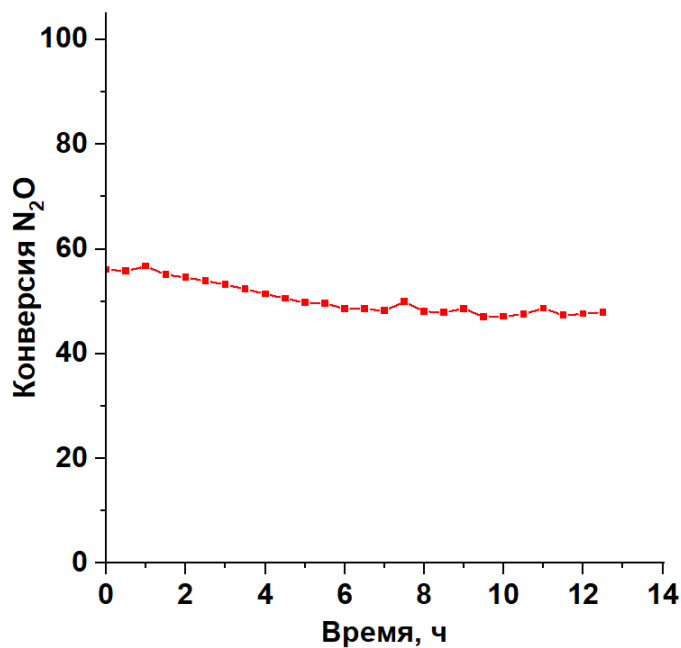
Таким образом, лучшими условиями синтеза LaCoO₃ являются следующие:

- Использование глицина в качестве органической добавки;
- Мольное соотношение глицин : (La³⁺ + Co²⁺) = 5 : 1;
- Мольное соотношение La³⁺ : Co²⁺ = 1.0.

Нами также проведен анализ стабильности образца, полученного при оптимальных условиях (Рисунок 3.52).



А



В

Рисунок 3.52 – Температурные кривые конверсии N₂O в присутствии LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН при различных объемных скоростях подачи и при разбавлении

сырьевого потока 10 % водяного пара – (А); изучение стабильности образца LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН при 430 °С – (В).

Из Рисунка 3.52 (А) видно, что при увеличении объемной скорости подачи в 6 раз температурная кривая конверсии смещается в высокотемпературную область на 30 – 50 °С. При добавлении 10% водяного пара в сырьевой поток кривая сдвигается дальше в высокотемпературную область на 20 – 30 °С. Это связано с процессом конкурентной адсорбции молекул N₂O и H₂O. В ходе изучения стабильности массивного LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН (Рисунок 3.52 (В)) выяснилось, что образец работает с сохранением конверсии N₂O на одном уровне в течение 14 ч эксперимента при 430 °С и объемной скорости подачи N₂O 18000 ч⁻¹ в присутствии водяного пара. Для образца после изучения стабильности характерно снижение удельной поверхности на 25 %, по сравнению со свежим материалом (таблица 3.22 и Рисунок 3.53).

Таблица 3.22 – Данные об удельных поверхностях и объемах пор исходного LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН и образца после изучения стабильности при 430 °С в присутствии 10 % водяного пара.

| Образец | A _{вент} , м ² /г | V _{total} , см ³ /г | V _{>25} , см ³ /г |
|---|---------------------------------------|---|--|
| LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН (исходный) | 20 | 0.11 | 0.08 |
| LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН (после катализа) | 15 | 0.12 | 0.10 |

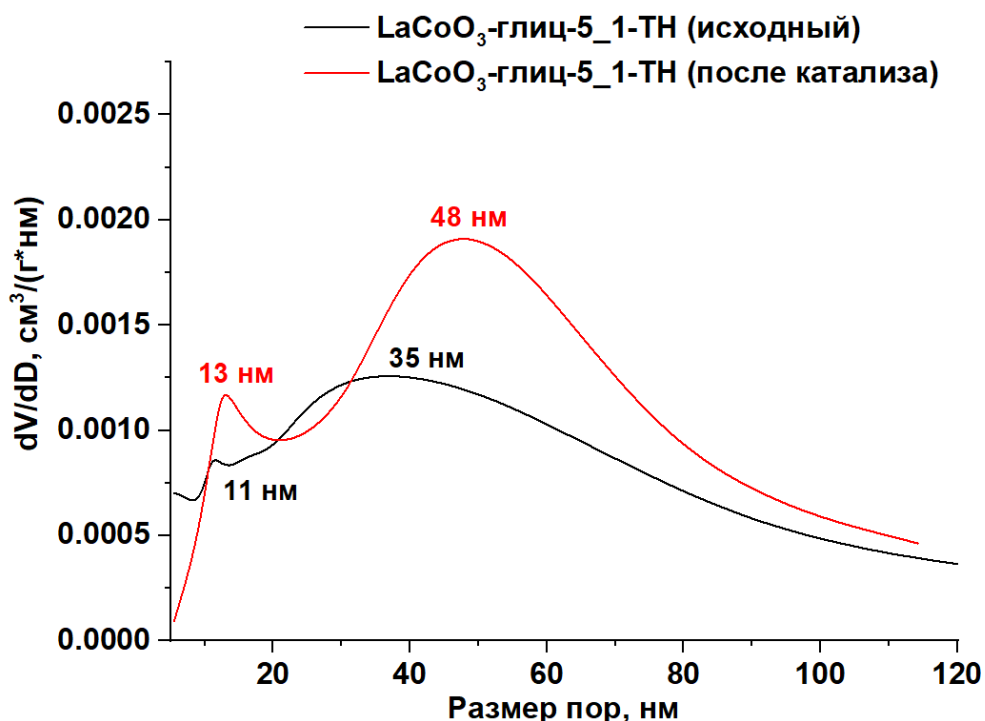


Рисунок 3.53 – Распределение пор по размерам исходного LaCoO₃-глиц.-5_1-ТН и образца после изучения стабильности при 430 °С в присутствии 10 % водяного пара.

Как видно по данным таблицы 3.22, после высокотемпературной обработки водяным паром происходит снижение удельной поверхности на 25 %. Это можно объяснить увеличением объема широких мезопор с 35 до 48 нм (Рисунок 3.53), вносящих меньший вклад в удельную поверхность.

Стоит отметить, что в случае массивного феррита меди кривая конверсии N₂O смещалась в высокотемпературную область после увеличения объемной скорости подачи и введения водяного пара на 5–15 °С, тогда как для массивного LaCoO₃ это смещение составило 50–80 °С. Однако образец CuFe₂O₄-CP-MW-1 активен при более высоких температурах (Рисунок 3.54).

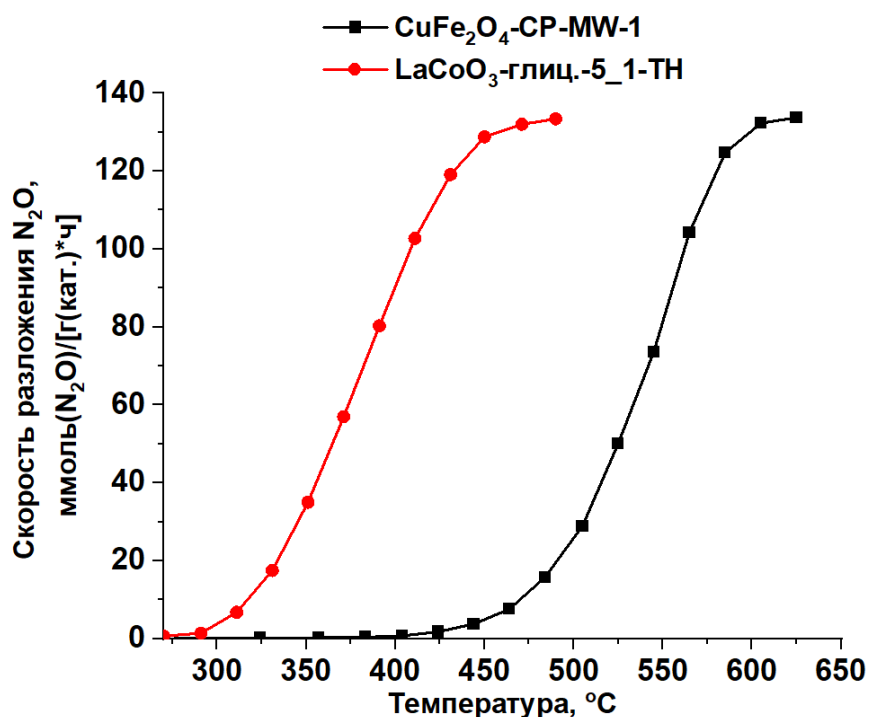


Рисунок 3.54 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N₂O в присутствии катализаторов CuFe₂O₄-CP-MW-1 и LaCoO₃-глиц.-5_1-TH (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Для образца LaCoO₃-глиц.-5_1-TH также проведено сравнение скорости разложения N₂O с массивным LaCO₃, полученным под действием СВЧ-активации (Рисунок 3.55).

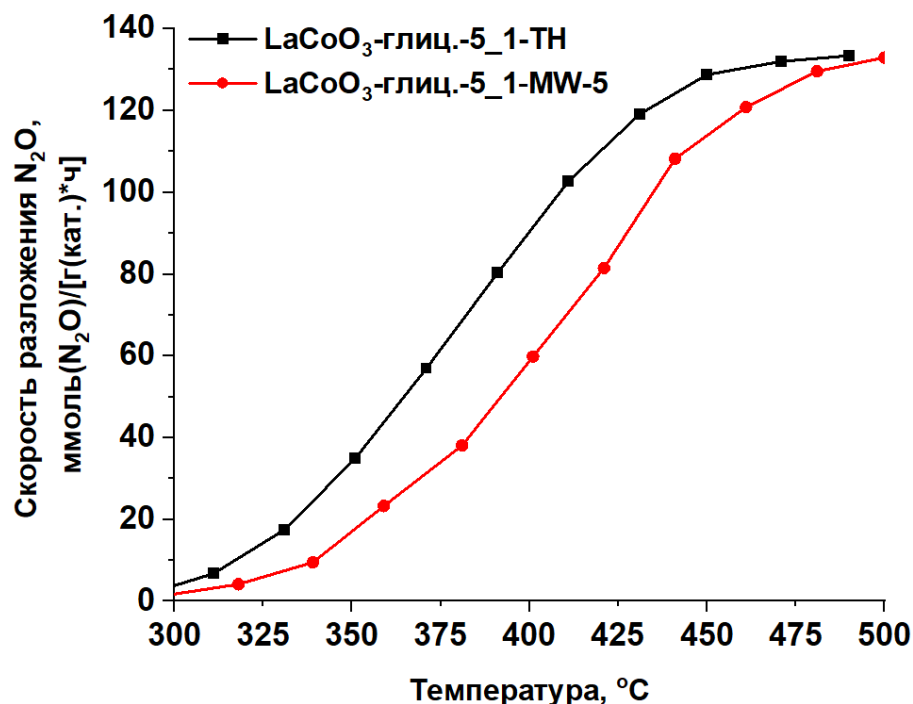


Рисунок 3.55 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии массивных $LaCoO_3$, полученных при термическом и микроволновом нагреве (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Видно, что образец, полученный при термическом нагреве, активен при более низких температурах. Однако необходимо более детально изучить активность в области малых конверсий при низких конверсиях N_2O . Результаты сравнения скорости разложения N_2O и энергии активации в области малых конверсий приведены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации в области малых конверсий для образцов массивных $LaCoO_3$, полученных при термическом и микроволновом нагреве, и феррита меди.

| Образец | Удельная скорость разложения N_2O , моль/($m^2 \cdot c$) | Энергия активации, кДж/моль |
|---------------------------|--|-----------------------------|
| $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН | $2.3 \cdot 10^{-9}$ ^[1] | 237 |
| $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5 | $9.6 \cdot 10^{-9}$ ^[1] | 208 |
| $CuFe_2O_4$ -CP-MW-1 | $4.4 \cdot 10^{-9}$ ^[2] | 105 |

¹308 °С

²455 °С

По данным таблицы 3.23 видно, что удельная скорость разложения N_2O для образца $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5 выше по сравнению с образцом, полученным при термическом нагреве, а энергия активации – ниже на 29 кДж/моль. Видимо, кобальтат лантана, полученный при микроволновом нагреве, активнее в области малых конверсий за счет большего количества кислородных вакансий (Рисунок 3.28). При больших конверсиях активность $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5 становится ниже, чем у $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН ввиду более низкой удельной поверхности (таблица 3.15). Массивный феррит меди показал самую низкую энергию активации по сравнению с кобальтатами лантана. Удельная скорость разложения N_2O в присутствии феррита меди выше, чем у $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-ТН, но ниже, по сравнению с $LaCoO_3$ -глиц.-5_1-MW-5.

3.3.3 Разложение N_2O в присутствии нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита $LaCoO_3$

Для повышения активности и стабильности массивного $LaCoO_3$ изучены нанесенные смешанные оксиды со структурой $LaCoO_3$ (Рисунок 3.56).

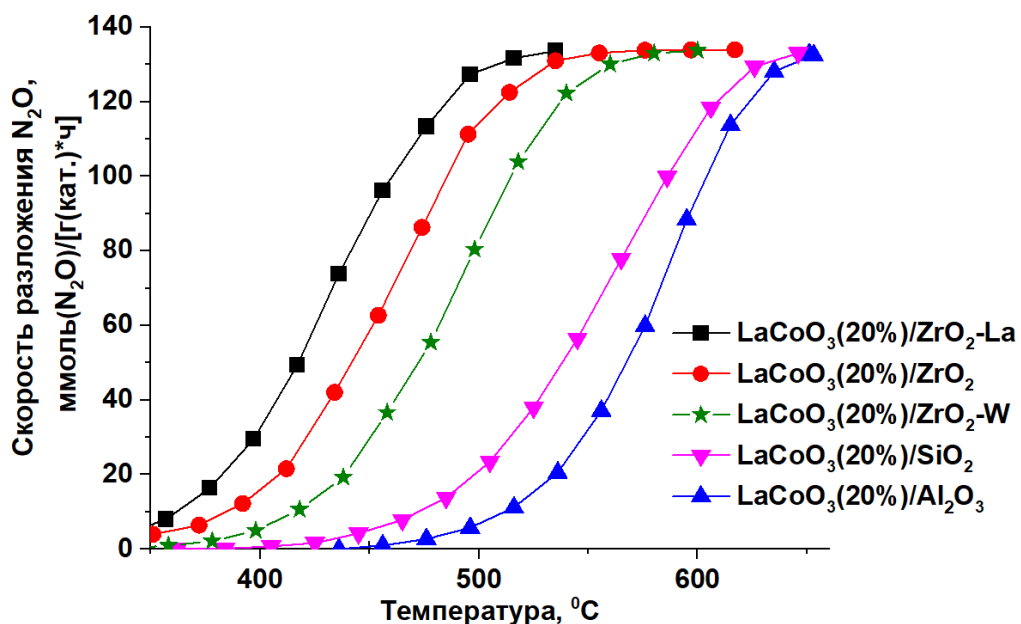


Рисунок 3.56 – Температурные кривые скорости разложения N_2O в присутствии образцов $LaCoO_3(20\%)$ /Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO_2 , ZrO_2-La , ZrO_2-W , SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$) (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Как показано на Рисунке 3.56, наибольшая скорость разложения N_2O достигается на образцах на основе оксидов циркония. Это, возможно, связано с тем, что на этих подложках образуется фаза перовскита $LaCoO_3$, в отличие от $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 , для которых характерно образование алюминатов и силикатов кобальта за счет взаимодействия кобальта с подложкой (Рисунок 3.29). Для дальнейших исследований выбраны материалы на основе оксида циркония.

Как видно из Рисунка 3.56, в зависимости от природы циркониевого носителя катализаторы демонстрируют различную скорость разложения N_2O . Исходя из данных ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием молекулы CO в качестве зонда, выяснили, что для образцов $LaCoO_3(20\%)$ /Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO_2 , ZrO_2-La и ZrO_2-W) характерна различная прочность адсорбции CO на координационно-ненасыщенных ионах Co^{2+} : $LaCoO_3(20\%)$ / ZrO_2-La -глиц.-5_1-ТН >

LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-глиц.-5_1-ТН (Рисунок 3.31). Для уточнения соотношения ионов Co²⁺/Co³⁺ проведен анализ РФЭ-спектров этих образцов (Рисунок 3.32, таблица 3.17). Как было показано, соотношение ионов Co²⁺/Co³⁺ изменяется точно так же, как и прочность адсорбции СО на ионах Co²⁺: LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-глиц.-5_1-ТН > LaCoO₃(20%)/ZrO₂-W-глиц.-5_1-ТН. Более того, содержание кислородных вакансий тоже удовлетворяет данному тренду. Это полностью коррелирует с рядом скорости разложения N₂O в присутствии этих образцов (Рисунок 3.57).

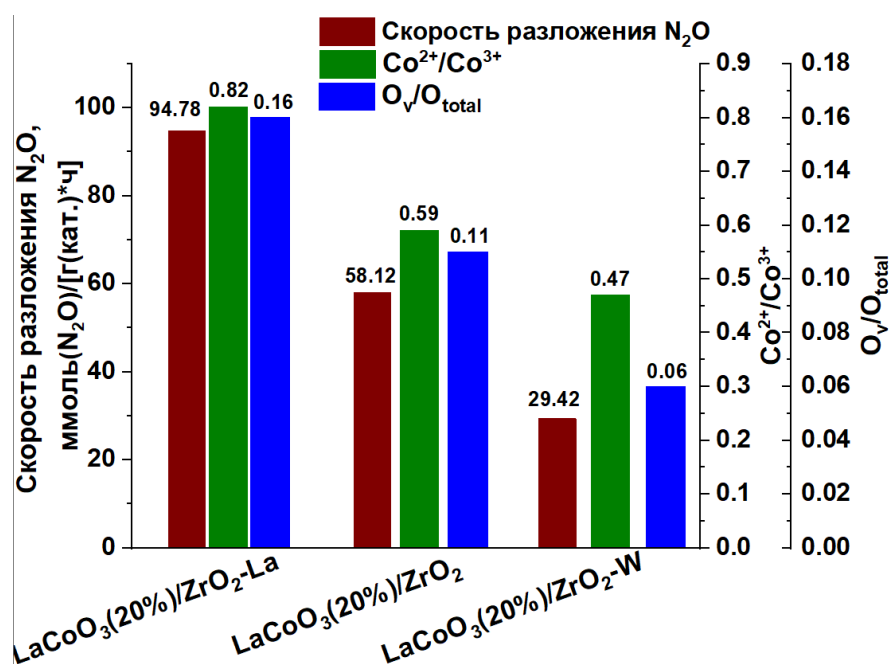


Рисунок 3.57 – Корреляция скорости разложения N₂O, соотношения Co²⁺/Co³⁺ и O_v/O_{total} для образцов LaCoO₃(20%)/Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO₂, ZrO₂-La и ZrO₂-W) (температура – 450 °С; объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Как показано в работе [155], координационно-ненасыщенные ионы металлов могут являться активными центрами в разложении N₂O, образуя кислотно-основные Льюисовские пары Mⁿ⁺-O⁻. В нашем случае таковыми могут быть Co²⁺-O⁻. Ключевая роль ионов Co²⁺ в разложении N₂O также показана в работах [117, 152, 153] для Co₃O₄,

Co/HZSM-5 и LaCoO₃/кордиерит. Предполагаемый механизм разложения N₂O в присутствии LaCoO₃(20%)/Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO₂, ZrO₂-La и ZrO₂-W) приведен на Рисунке 3.58.

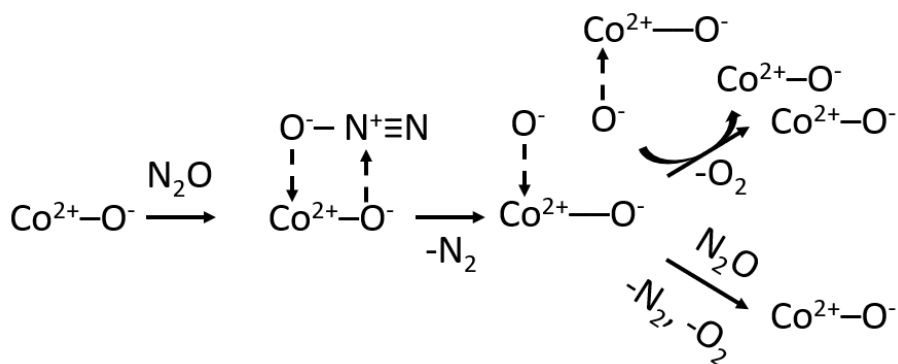
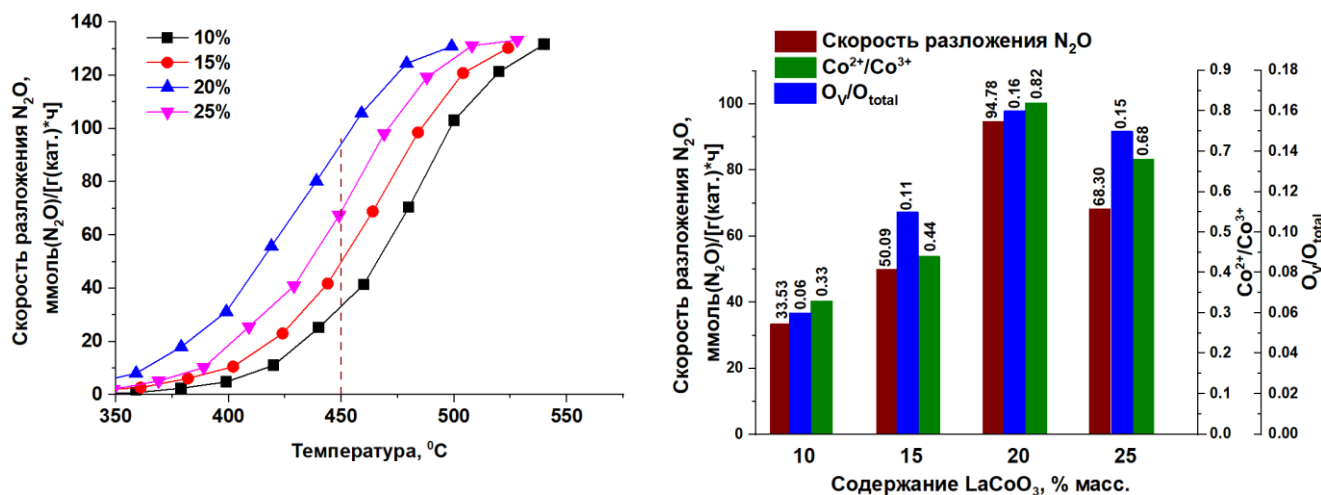


Рисунок 3.58 – Предполагаемый механизм разложения N₂O в присутствии LaCoO₃(20%)/Носитель-глиц.-5_1-ТН (Носитель: ZrO₂, ZrO₂-La и ZrO₂-W) (адаптировано из [155]).

Для последующих исследований выбран LaCoO₃, нанесенный на ZrO₂-La, ввиду наибольшей скорости разложения N₂O в присутствии этого образца. Далее исследовано влияние содержания фазы LaCoO₃ на подложке ZrO₂-La (Рисунок 3.59).



A

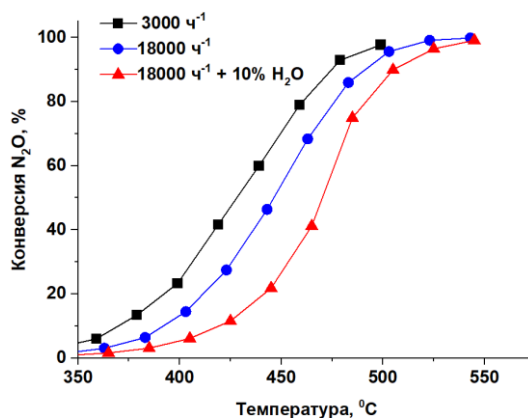
B

Рисунок 3.59 – Температурные кривые скорости разложения N₂O в присутствии образцов LaCoO₃(X%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН (X: 10, 15, 20, 25) – (A) и корреляции скорости разложения N₂O при 450 °C с соотношением Co²⁺/Co³⁺ и O_V/O_{total} – (B) (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

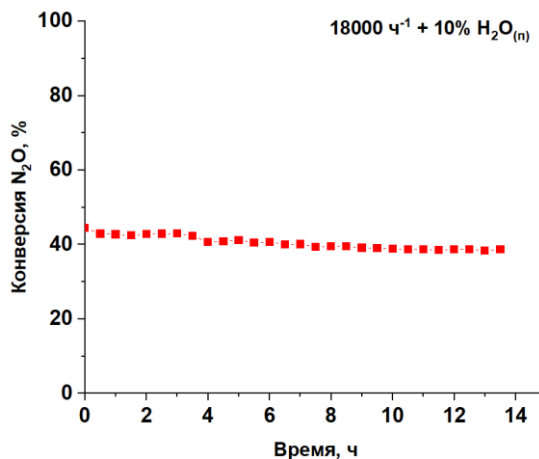
Как показано на Рисунке 3.59 (B), скорость разложения N₂O проходит через максимум, соответствующий 20 %-ному содержанию LaCoO₃. Тренд изменения скорости разложения N₂O коррелирует с изменением соотношений Co²⁺/Co³⁺ и O_V/O_{total} в рассматриваемых образцах. Вероятно, большая скорость разложения N₂O в присутствии образца LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН связана с большим содержанием координационно-ненасыщенных ионов Co²⁺ и их большей доступностью для молекул N₂O.

Интересно проанализировать каталитические свойства LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН при различных объемных скоростях подачи закиси азота в присутствии 10 % водяного пара и изучить стабильность данного образца (Рисунок 3.60). Видно, что при увеличении объемной скорости подачи в 6 раз кривая конверсии сдвигается в высокотемпературную область примерно на 18 °C, что связано с уменьшением времени контакта сырья с катализатором. При добавлении 10 % водяного пара в

сырьевой поток происходит дальнейшее смещение кривой конверсии на 41 – 47 °С за счет конкурентной адсорбции молекул H_2O и N_2O . Из Рисунка 3.60 (В) можно сделать вывод, что катализатор оказался стабильным в присутствии водяного пара и объемной скорости подачи 18000 ч^{-1} в течение более чем 14 ч. Отметим, что для нанесенного LaCoO_3 характерно меньшее изменение текстурных характеристик, по сравнению с массивным образцом (Рисунок 3.61 и таблица 3.24).



А



В

Рисунок 3.60 – Температурные кривые конверсии для образца $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ при различных скоростях подачи и в присутствии 10 % водяного пара – (А) и изучение стабильности при 470 °С в присутствии 10 % водяного пара – (В).

Таблица 3.24 – Данные об удельных поверхностях и объемах пор исходных массивного и нанесенного LaCoO_3 и образцов после изучения стабильности в присутствии 10 % водяного пара.

| Образец | $A_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $V_{\text{total}}, \text{ см}^3/\text{г}$ |
|--|--|---|
| LaCoO_3 -глиц.-5 1-ТН (исходный) | 20 | 0.11 |
| LaCoO_3 -глиц.-5 1-ТН (после катализа) | 15 | 0.12 |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-ТН (исходный) | 69 | 0.17 |
| $\text{LaCoO}_3(20\%)\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5 1-ТН (после катализа) | 66 | 0.18 |

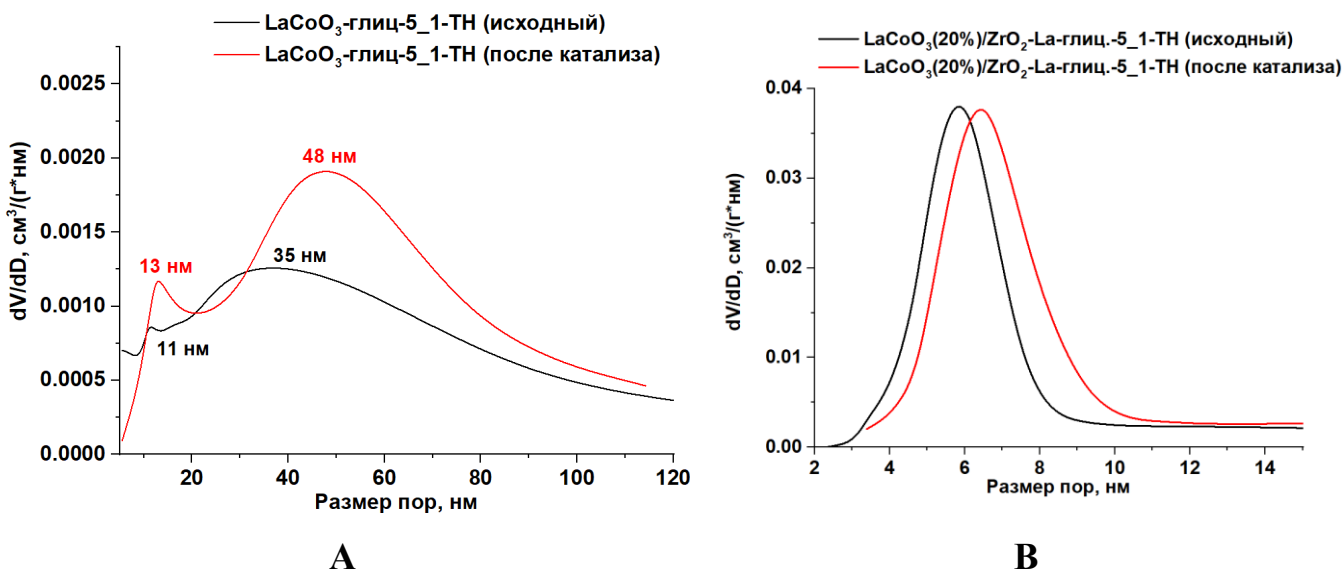


Рисунок 3.61 – Распределение пор по размерам исходных массивного и нанесенного LaCoO_3 и образцов после изучения стабильности в присутствии 10 % водяного пара.

Стоит отметить, что основной вклад в активность $\text{LaCoO}_3(20\%)\text{ZrO}_2$ -La-глиц.-5_1-ТН вносит именно фаза LaCoO_3 (Рисунок 3.62).

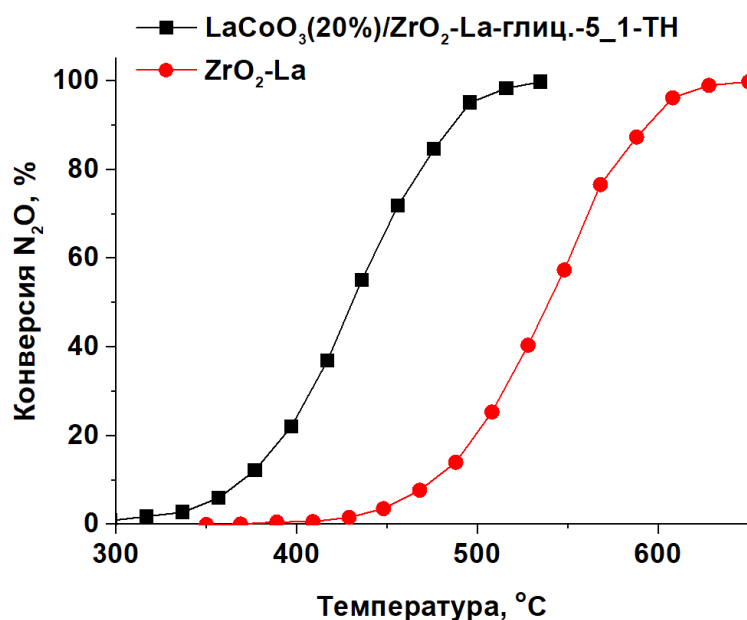


Рисунок 3.62 – Температурные кривые конверсии для LaCoO₃(20%)/ZrO₂-La-глиц.-5_1-ТН и носителя ZrO₂-La (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

По этой причине для сравнения скорости разложения N₂O в присутствии массивного и нанесенного LaCoO₃ нужно относить количество прореагировавшей закиси азота не к массе образца, а к массе фазы LaCoO₃. Данное сравнение приведено на Рисунке 3.63.

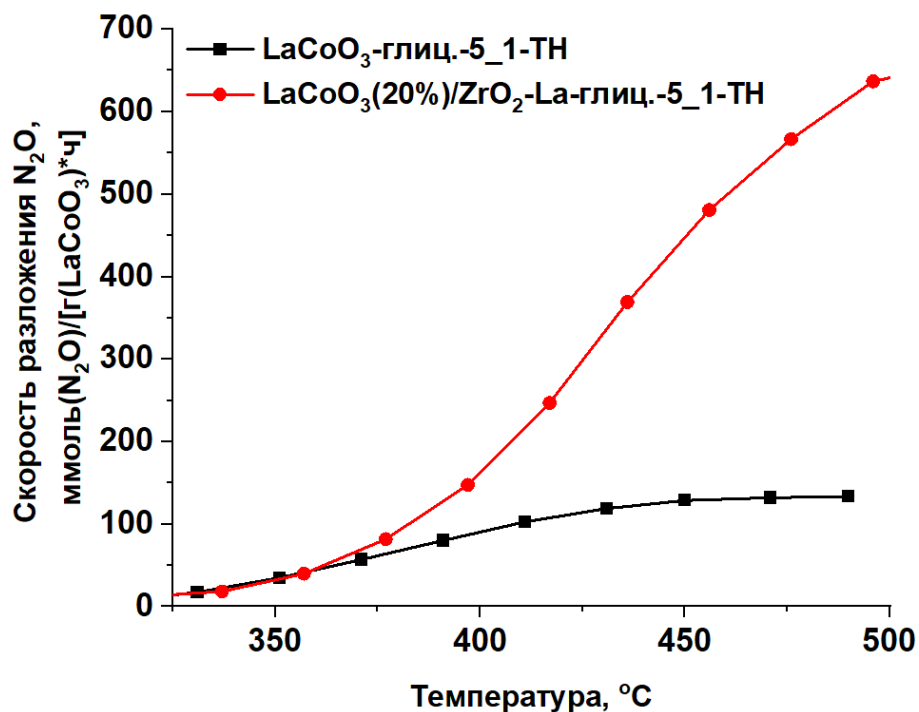


Рисунок 3.63 – Температурные кривые скорости разложения N_2O , отнесенной к массе фазы $LaCoO_3$, для массивного и нанесенного $LaCoO_3$ (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Видно, что носитель ZrO_2-La позволяет повысить скорость разложения N_2O в расчете на фазу $LaCoO_3$ в 2 – 6.5 раз.

На Рисунке 3.64 приведено сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии нанесенных $LaCoO_3$ и $CuFe_2O_4$. Можно сделать вывод, что скорость разложения N_2O выше в присутствии нанесенного кобальтата лантана.

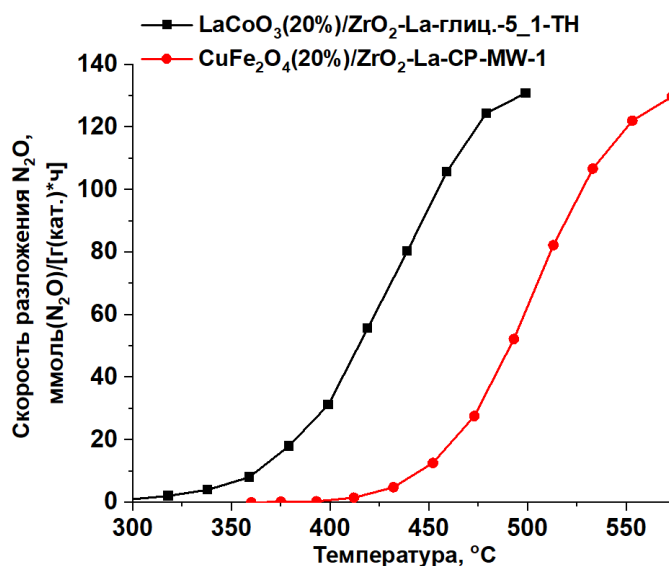


Рисунок 3.64 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N₂O в присутствии нанесенных LaCoO₃ и CuFe₂O₄ (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

Для сравнения также исследован нанесенный LaCoO₃, полученный с использованием СВЧ-активации (Рисунок 3.65).

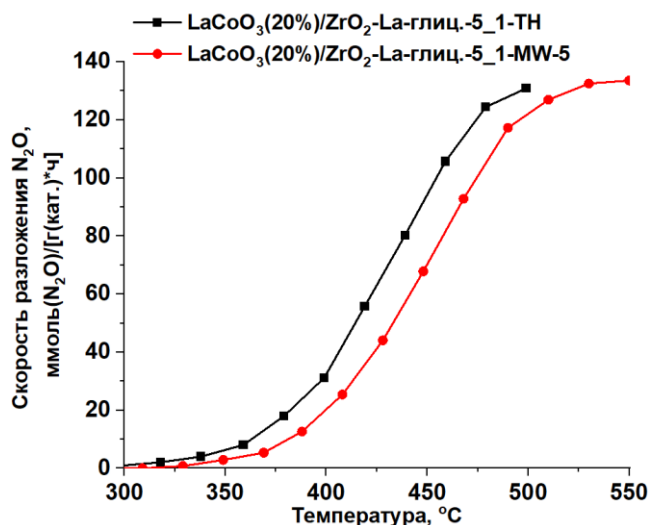


Рисунок 3.65 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N₂O в присутствии нанесенных LaCoO₃, полученных при термическом и микроволновом нагреве (объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹).

По данным Рисунка 3.65 можно заметить, что скорость разложения N_2O в присутствии нанесенного кобальтата лантана, полученного при микроволновом нагреве, близка к таковой для образца, синтезированного при термическом нагреве. Интересно изучить активность данных образцов в области малых конверсий при малых конверсиях N_2O (таблица 3.25).

Таблица 3.25 – Сравнение удельных скоростей разложения N_2O и энергий активации для образцов нанесенных $LaCoO_3$, полученных при термическом и микроволновом нагреве, и нанесенного феррита меди.

| Образец | Удельная скорость разложения N_2O , моль/(м ² ·с) | Энергия активации, кДж/моль |
|--|--|-----------------------------|
| $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН | $2.2 \cdot 10^{-10}$ [1] | 150 |
| $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-MW-5 | $2.5 \cdot 10^{-9}$ [1] | 143 |
| $CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2-La$ -CP-MW-1 | $3.5 \cdot 10^{-10}$ [2] | 153 |

¹346 °С

²408 °С

Исходя из данных таблицы 3.25, приходим к выводу, что нанесенный $LaCoO_3$, полученный при микроволновом нагреве, позволяет разлагать N_2O с удельной скоростью, на порядок большей, по сравнению с образцом, синтезированным при термическом нагреве. Нанесенный феррит меди обладает сопоставимой энергией активации и несколько большей удельной скоростью, чем $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-ТН, однако уступает по удельной скорости $LaCoO_3(20\%)/ZrO_2-La$ -глиц.-5_1-MW-5.

3.3.4 Сравнение активности смешанных оксидов со структурой перовскита LaCoO_3 и шпинели CuFe_2O_4 с промышленными катализаторами разложения N_2O

Среди промышленных катализаторов очистки отходящих газов, в частности, от оксидов азота, привлекают внимание отечественные разработки металлоцементных систем НТК-10. Данные материалы отличаются стабильностью при высоких температурах и механической прочностью при более низкой цене, по сравнению с зарубежными аналогами [159, 160]. Также интересны материалы на основе цеолитов ZSM-5 [160]. В качестве промышленных катализаторов разложения N_2O выбраны НТК-10 (Новомосковский институт азотной промышленности) и цеолит HZSM-5 (кремнеземный модуль равен 20, Гонконг). На Рисунке 3.66 приведено сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии указанных промышленных катализаторов с материалами, синтезированными в настоящей работе.

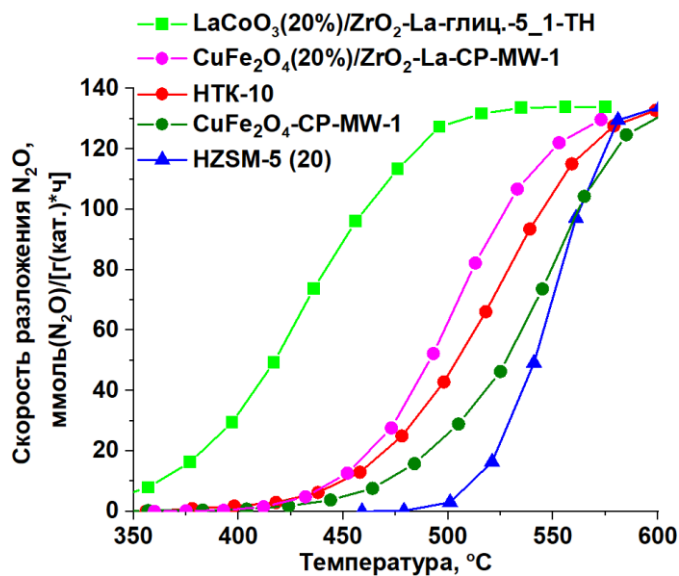


Рисунок 3.66 – Сравнение температурных кривых скорости разложения N_2O в присутствии промышленных катализаторов с материалами, синтезированными в настоящей работе (объемная скорость подачи – 3000 ч^{-1}).

Из Рисунка 3.66 можно заметить, что скорость разложения N_2O в присутствии образцов $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-глиц.-5}_1\text{-ТН}$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-CP-MW-1}$

выше, по сравнению с промышленными аналогами НТК-10 и HZSM-5. Массивный феррит меди уступает НТК-10, но работает при более низких температурах, по сравнению с HZSM-5.

3.4 Дополнительная область применения синтезированных материалов.

Гидрирование CO₂

Повсеместное использование углеродсодержащего сырья и материалов неизбежно ведет к повышению выбросов углекислого газа в атмосферу. CO₂ – это парниковый газ, менее опасный, чем N₂O, однако его концентрация в атмосфере кратно больше, по сравнению с другими парниковыми газами. В 2020 г. была зафиксирована рекордно высокая концентрация CO₂ в воздухе – 420 ppm [161, 162]. По оценкам экспертов, концентрация CO₂ продолжит расти и может достигнуть отметки в 580–600 ppm к концу 21 века [163]. Принимая во внимание тот факт, что это повлечет за собой глобальные изменения климата, очевидной становится необходимость в разработке технологий для снижения выбросов CO₂.

Одним из перспективных путей решения описанной проблемы является создание процессов производства ценных химических продуктов с вовлечением CO₂ и водорода в качестве сырья [164–166]. Однако исследователи, занимающиеся такими разработками, сталкиваются с серьезной проблемой – химической инертностью молекулы CO₂. Это вынуждает подбирать катализаторы с оптимальными физико-химическими характеристиками для активации молекулы углекислого газа.

В настоящей работе дополнительно изучена реакция гидрирования CO₂ в присутствии некоторых синтезированных образцов. Данный раздел диссертации не является основным, а лишь показывает дополнительную область применения полученных каталитических систем. Эта часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547.

Смешанные оксиды, содержащие лантан, перспективны в качестве катализаторов гидрирования CO_2 , благодаря хемосорбции молекулы CO_2 с образованием активной фазы $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [167, 168]. Для исследования выбраны массивные смешанные оксиды LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni), а также нанесенные образцы: $\text{LaCoO}_3(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-глиц.}-5_1\text{-ТН}$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La-CP-MW-1}$. Температурные кривые скорости превращения CO_2 в присутствии указанных образцов приведены на Рисунке 3.67

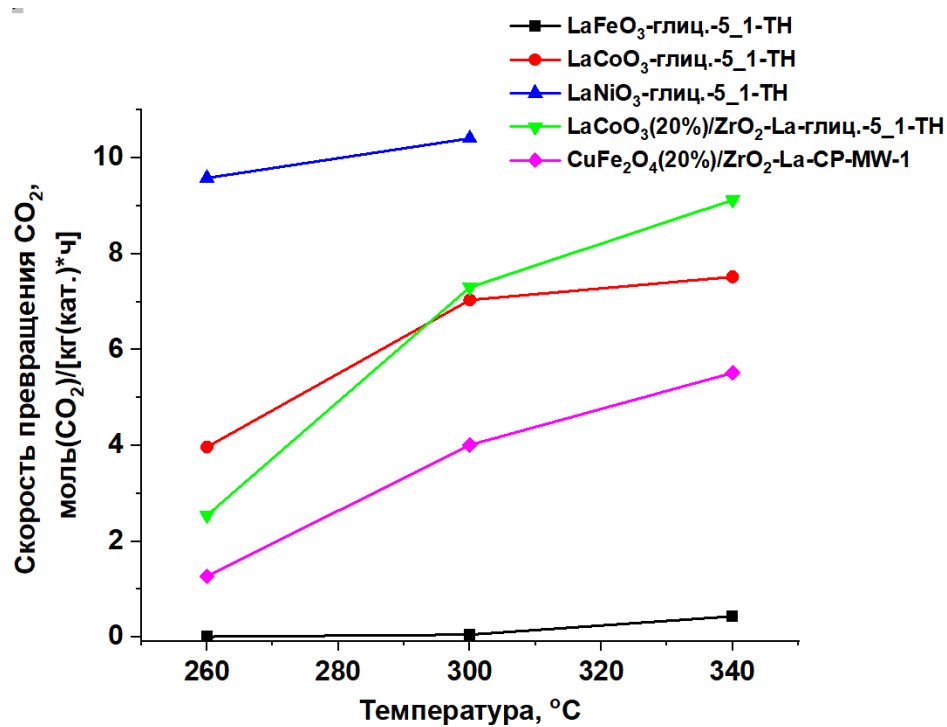


Рисунок 3.67 – Температурные кривые скорости превращения CO_2 в присутствии синтезированных образцов.

Исходя из полученных данных о скорости превращения CO_2 (Рисунок 3.67), можно проследить следующий тренд ее изменения в ряду массивных перовскитоподобных материалов: $\text{LaFeO}_3 < \text{LaCoO}_3 < \text{LaNiO}_3$. Никелат лантана оказался наиболее активным при том, что его удельная поверхность в 2 раза меньше (Рисунок 3.13). Этот факт может быть связан с большей активностью никеля в диссоциации связи Н–Н в молекуле водорода [169]. Отметим, что нанесение LaCoO_3 на оксид циркония, допированный оксидом лантана, позволяет получать

сопоставимые значения скорости превращения CO_2 при температурах до $300\text{ }^\circ\text{C}$, как и в случае массивного LaCoO_3 . При дальнейшем повышении температуры до $340\text{ }^\circ\text{C}$ нанесенный образец позволяет гидрировать CO_2 с большей скоростью. Заметим также, что железосодержащий катализатор со структурой шпинели позволил гидрировать CO_2 со скоростью, более чем в 4 раза выше, по сравнению с LaFeO_3 . Повышенная активность в данной реакции железосодержащих систем со структурой шпинели отмечена и другими авторами [170, 171].

На Рисунке 3.68 приведены данные о селективности исследуемых катализаторов по различным продуктам, а в таблице 3.26 – содержание непредельных углеводородов в соответствующих фракциях.

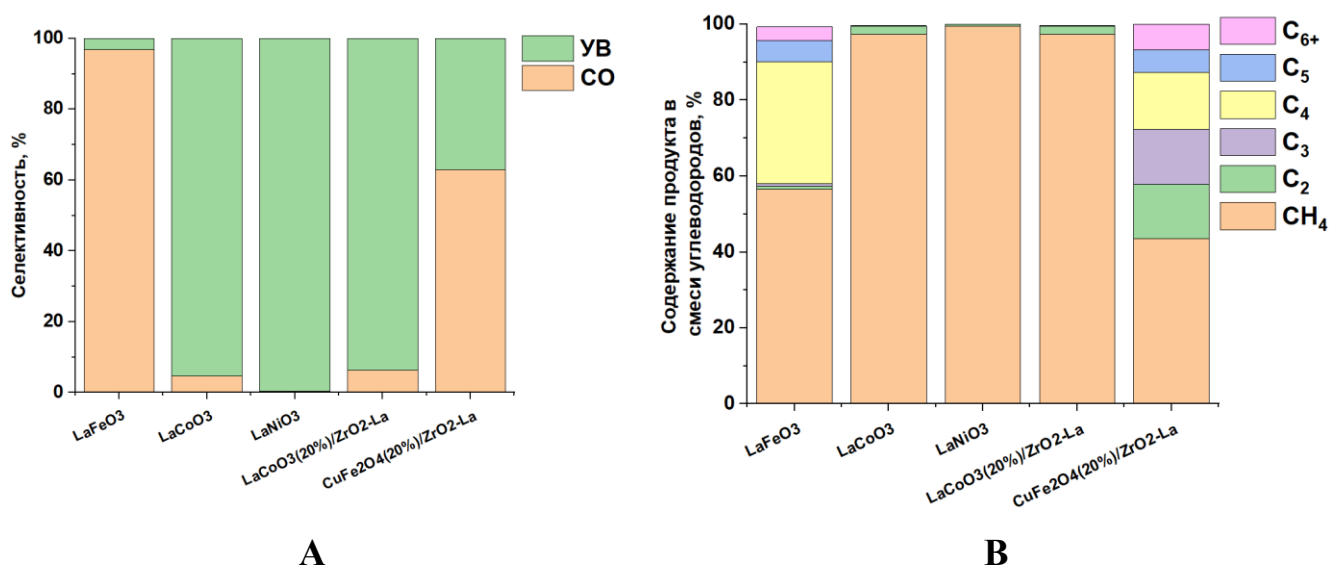


Рисунок 3.68 – Селективности по углеводородам и CO (А) и компонентный состав углеводородной фракции, полученной в результате гидрирования CO_2 в присутствии синтезированных катализаторов (В). Температура процесса – $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 3.26 – Данные о содержании непредельных углеводородов в соответствующих фракциях (температура процесса – 300 °С).

| Катализатор | $C_2^=/\Sigma C_2, \%$ | $C_3^=/\Sigma C_3, \%$ | $C_4^=/\Sigma C_4, \%$ | $C_5^=/\Sigma C_5, \%$ |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| LaFeO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 0.0 | 43.5 | 17.9 | 100.0 |
| LaCoO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 0.0 | 0.1 | 24.4 | 99.7 |
| LaNiO ₃ -глиц.-5_1-ТН | 0.0 | Следы | Следы | Следы |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La-глиц.-5_1-ТН | 0.0 | 0.1 | 22.9 | 97.8 |
| CuFe ₂ O ₄ (20%)/ZrO ₂ -La-CP-MW-1 | 0.9 | 9.0 | 50.5 | 92.3 |

Общей тенденцией для рассматриваемой серии катализаторов является повышенная селективность по СО в случае железосодержащих образцов и преобладание метана в продуктах в случае кобальтатов и никелатов лантана (Рисунок 3.68). Видимо, замещение железа на кобальт или никель способствует изменению электронной плотности на катионе лантана, что усиливает адсорбцию образующегося СО, который дальше вступает в реакцию метанирования [169].

Для железосодержащих образцов характерно образование углеводородов C₂₊ наряду с СО и метаном (Рисунок 3.68 В). В случае LaFeO₃, помимо метана, в продуктах преобладает фракция C₄. Нанесенный феррит меди позволяет добиться примерно одинаковой селективности по углеводородам C₂–C₄.

Для всех образцов можно отметить отсутствие этилена в продуктах, а также тот факт, что фракция углеводородов C₅ преимущественно состоит из непредельных соединений (таблица 3.26). Наибольшее содержание пропилена (43.5%) во фракции углеводородов C₃ отмечено при использовании LaFeO₃ в качестве катализатора. Нанесенный феррит меди позволил добиться максимального содержания бутенов в бутан-бутиленовой фракции среди всей серии образцов – 50.5%.

В таблице 3.27 приведено сравнение каталитических свойств синтезированных образцов с материалами, описанными в других работах.

Таблица 3.27 – Сравнение каталитических свойств синтезированных образцов с материалами, описанными в других работах.

| Катализатор | Условия процесса гидрирования CO ₂ | Скорость превращения CO ₂ , моль(CO ₂)/[кг(кат.)*ч] | Селективность по CO, % | Селективность по CH ₄ , % | Селективности по углеводородам C ₂₊ , % | | | | | Ссылка |
|---|--|--|------------------------|--------------------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| | | | | | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | |
| La ₃ Ni ₂ O _{6+x} | Расход смеси H ₂ + CO ₂ : 100 мл/мин H ₂ :CO ₂ : 4:1 Загрузка катализатора: 0.2 г 310 °С | 68.90 | 5.90 | 93.50 | 0.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | [172] |
| LaCo _{0.9} Ni _{0.1} O ₃ | Расход смеси H ₂ +CO ₂ +N ₂ : 100 мл/мин H ₂ :CO ₂ : N ₂ : 1:1:4 Загрузка катализатора: 0.08 г 300 °С | 3.89 | 76.00 | - | - | - | - | - | - | [169] |
| CuFe ₂ O ₄ | H ₂ :CO ₂ : 3:1 1800 мл/(г*ч) 300 °С | 2.67 | 28.40 | 27.40 | 14.1 | 14.4 | 7.50 | 8.20 | | [173] |
| CuFeO ₂ | | 3.64 | 31.90 | 2.66 | 6.81 | 9.87 | 7.70 | 41.06 | | |
| K/LaFeO ₃ | H ₂ :CO ₂ : 3:1 1000 ч ⁻¹ 320 °С 2 МПа | 0.62 | 24.20 | 68.52 | 7.28 | | | 0.00 | 0.00 | [174] |
| LaFeO ₃ | Расход смеси H ₂ + CO ₂ : 18 мл/мин H ₂ :CO ₂ : 2:1 Загрузка катализатора: 0.3 г 300 °С | 0.10 | 96.70 | 1.80 | 0.03 | 0.04 | 1.10 | 0.21 | 0.12 | Эта работа |
| LaCoO ₃ | | 7.00 | 4.60 | 92.90 | 1.99 | 0.40 | 0.10 | 0.01 | 0.00 | |
| LaNiO ₃ | | 10.40 | 0.50 | 99.10 | 0.40 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | |
| LaCoO ₃ (20%)/ZrO ₂ -La | | 7.30 | 6.30 | 91.21 | 2.01 | 0.36 | 0.11 | 0.01 | 0.00 | |
| CuFe ₂ O ₄ (20%)/ZrO ₂ -La | | 4.00 | 62.90 | 16.10 | 5.32 | 5,37 | 5.56 | 2.15 | 2.54 | |

Исходя из приведенного сравнения каталитических свойств различных образцов (таблица 3.27) можно сделать следующие выводы:

- Никелат лантана, синтезированный в настоящей работе, превосходит $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6+x}$, полученный в работе [172], с точки зрения селективности по метану, на 6%. При этом разработанный нами катализатор уступает по скорости превращения CO_2 почти в 7 раз, что может быть связано с меньшим соотношением $\text{H}_2:\text{CO}_2$.
- Частичное замещение кобальта на никель с получением $\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ в работе [169] позволило гидрировать CO_2 со скоростью 3.89 моль(CO_2)/[кг(кат.)*ч], что практически в 2 раза меньше, по сравнению с LaCoO_3 , синтезированным в настоящей работе. При этом авторы отмечают, что в продуктовой смеси преобладал CO (селективность равна 76%), тогда как в нашем случае преимущественно образовывался метан (селективность равна 93%).
- Модифицирование LaFeO_3 калием, как показали авторы работы [174], позволило повысить селективность по метану до 68.5%, селективность по CO при этом была на уровне 24%. В настоящей работе синтезированный LaFeO_3 позволял получать CO с селективностью порядка 97%.
- Массивные смешанные оксиды CuFe_2O_4 и CuFeO_2 , полученные в работе [173], уступают нанесенному ферриту меди, синтезированному в настоящей работе, по скорости превращения CO_2 и селективности по CO почти в 2 раза. Однако CuFeO_2 позволял повысить селективность по углеводородам C_{5+} до 41% против 5% в настоящей работе.

Выводы

1. Синтезированы массивные и нанесенные смешанные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) как при термическом, так и при микроволновом нагреве. Образцы массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ феррита меди, а также массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ LaCoO_3 получены с использованием СВЧ-активации впервые.
2. Впервые изучены и сопоставлены каталитические свойства массивных и нанесенных ферритов меди, синтезированных разными методами (соосаждение, использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O . Установлено влияние соотношений $\text{O}_V/\text{O}_{\text{total}}$ и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, определенных методом РФЭС, на активность феррита меди в разложении N_2O и предложен механизм этой реакции, предположительно, с участием $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Cu}_{0.5}^+$ активных центров.
3. Впервые изучена и сопоставлена активность массивных и нанесенных кобальтатов лантана, синтезированных разными методами (использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O . Установлено влияние соотношений $\text{O}_V/\text{O}_{\text{total}}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, определенных методом РФЭС, на активность кобальтатов лантана в разложении N_2O и предложен механизм этой реакции с участием $\text{Co}^{2+}\text{-O}^-$ Льюисовских кислотно-основных пар.
4. Впервые показано, что нанесение фазы LaCoO_3 на подложку $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ в концентрации 20 % масс. позволяет повысить активность LaCoO_3 в 2–6.5 раз по сравнению с массивным образцом.
5. Впервые изучена кинетика разложения N_2O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaCoO_3 . Показано, что наибольшая удельная скорость разложения закиси азота достигается на образцах массивного и нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ LaCoO_3 , синтезированных с использованием СВЧ-активации.

6. Синтезированные в настоящей работе смешанные оксиды также оказались эффективны в реакции гидрирования CO_2 . Наибольшую селективность по CO показали массивный LaFeO_3 (97%) и нанесенный на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ феррит меди (63%). В присутствии массивного и нанесенного LaCoO_3 , а также никелата лантана преимущественно протекала реакция метанирования (селективность по метану для всех 3 образцов превышала 90%). Нанесенный на $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ феррит меди позволил получать бутан-бутиленовую фракцию на 50% состоящую из изомерных бутенов.

Список литературы

1. Gawande M. B., Pandey R. K., Jayaram R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science – versatile applications in organic synthesis. // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – Vol. 2. – P. 1113–1125.
2. Kustov L. M., Kostyukhin E. M., Korneeva E. Yu., Kustov A. L. Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – Vol. 72. – P. 583–601.
3. Strekalova A. A., Shesterkina A. A., Kustov A. L., Kustov L. M. Recent studies on the application of microwave-assisted method for the preparation of heterogeneous catalysts and catalytic hydrogenation processes. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24. – P. 8272–8284.
4. Le M. T., Nguyen P. A., Tran T. T. H., Chu T. H. N., Wang Y., Arandiyan H. Catalytic performance of spinel-type Ni-Co oxides for oxidation of carbon monoxide and toluene. // *Topics in Catalysis*. – 2023. – Vol. 66. – P. 117–125.
5. Zhao Q., Yan Z., Chen C., Chen J. Spinel: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 15. – P. 10121–10211.
6. Moradkhani F., Kootenaei A. S., Maghsoodi S., Mirzaei M., Azimi A. A-site deficiency study of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ double perovskite oxide and its catalytic performance in propane total oxidation reaction. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2023. – Vol. 108. – P. 136–148.
7. Liu G., Wang J., Sheng X., Xue X., Wang Y. Thermodynamics and electronic structure characteristics of MFe_2O_4 with different spinel structures: A first-principles study. // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – P. 29747–29754.
8. Lai F., Feng J., Ye X., Zong W., He G., Yang C., Wang W., Miao Y.-E., Pan B., Yan W., Liu T., Parkin I.P. Oxygen vacancy engineering in spinel-structured nanosheet wrapped hollow polyhedra forelectrochemical nitrogen fixation under ambient conditions. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1652–1659.

9. Singh A.R., Rohr B.A., Schwalbe J.A., Cargnello M., Chan K., Jaramillo T.F., Chorkendorff I., Norskov J.K. Electrochemical ammonia synthesis—the selectivity challenge. // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – P. 706–709.

10. van der Ham C., Koper M., Hetterscheid D. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – P. 5183–5191.

11. Dippong T., Levei E.A., Cadar O. Recent advances in synthesis and applications of MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn$) nanoparticles. // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1560 – 1592.

12. Qin H., He Y., Xu P., Huang D., Wang Z., Wang H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., Wang C. Spinel ferrites (MFe_2O_4): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 294. – P. 102486.

13. Zhang T., Zhu H., Croué J.-P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable $CuFe_2O_4$ spinel in water: efficiency, stability, and mechanism. // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – Vol. 47. – P. 2784–2791.

14. Ding Y., Zhu L., Wang N., Tang H. Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic $CuFe_2O_4$ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol. 129. – P. 153–162.

15. Guan Y.-H., Ma J., Ren Y.-M., Liu Y.-L., Xiao J.-Y., Lin L.-q., Zhang C. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals. // *Water Resources*. – 2013. – Vol. 47. – P. 5431–5438.

16. Amini E., Rezaei M., Sadeghinia M. Low temperature CO oxidation over mesoporous $CuFe_2O_4$ nanopowders synthesized by a novel sol-gel method. // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 34 P. 1762–1767.

17. Guo X., Wang K., Xu Y. Tartaric acid enhanced CuFe_2O_4 -catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. // *Materials Science & Engineering B*. – 2019. – Vol. 245. – P. 75–84.

18. Jeon K.-W., Park J.-W., Lee R.-R., Gong J.-H., Jang W.-J., Shim J.-O., Ju Y.-W. Facile synthesis of CuFe_2O_4 catalyst by the electrospinning method to produce hydrogen via the water gas shift of waste-derived syngas. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – P. 110105.

19. Shetty K., Renuka L., Nagaswarupa H.P., Nagabhushana H., Anantharaju K.S., Rangappa D., Prashantha S.C., Ashwini K. A comparative study on CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Morphology, impedance and photocatalytic studies. // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4. – P. 11806–11815.

20. Liu X., Pei Y., Cao M., Yang H., Li Y. Magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles anchored on N-doped carbon for activated peroxymonosulfate removal of oxytetracycline from water: Radical and non-radical pathways. // *Chemosphere*. – 2023. – Vol. 334. – P. 139025.

21. Rahmayeni, Wendari T.P., Ramadani S., Stiadi Y., Sofyan N., Zulhadjri CuFe_2O_4 /hydroxyapatite magnetic nanocomposite synthesized using pensi clam shells as a source of calcium for degradation of dye and anti-bacterial applications. // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2023. – Vol. 8. – P. 100482.

22. Zhong W., Peng Q., Liu K., Zhang Y., Xing J. Al^{3+} doped CuFe_2O_4 efficiently activates peroxymonosulfate for long-term and stable degradation of tetracycline: Synergistic and regulatory role of Al^{3+} . // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – Vol. 310. – P. 123204.

23. Bai R., Yan W., Xiao Y., Wang S., Tian X., Li J., Xiao X., Lu X., Zhao F. Acceleration of peroxymonosulfate decomposition by a magnetic $\text{MoS}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ heterogeneous catalyst for rapid degradation of fluoxetine. // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 397. – P. 125501.

24. Jia X., Zhang J., Huang Q., Xiong C., Ji H., Ren Q., Huang J., Chen S., Jin Z., Chen J., Guo W., Ge Y., Ding Y. Heterogeneous catalytic degradation of phenol by

CuFe₂O₄/Bi₁₂O₁₅Cl₆ photocatalyst activated peroxymonosulfate. // *Materials Research Bulletin*. – 2023. – Vol. 167. – P. 112435.

25. Jia Y., Yang K., Zhang Z., Gu P., Liu S., Li M., Wang X., Yin Y., Zhang Z., Wang T., Miao H. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by magnetic hybrid CuFe₂O₄@N-rGO for excellent sulfamethoxazole degradation: Interaction of CuFe₂O₄ with N-rGO and synergistic catalytic mechanism. // *Chemosphere*. – 2023. – Vol. 313. – P. 137392.

26. Kodasma R., Palas B., Ersoz G., Atalay S. Photocatalytic activity of copper ferrite graphene oxide particles for an efficient catalytic degradation of Reactive Black 5 in water. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 46. – P. 6284–6292.

27. Zhang H., Song Y., Nengzi L.-C., Gou J., Li B., Cheng X. Activation of persulfate by a novel magnetic CuFe₂O₄/Bi₂O₃ composite for lomefloxacin degradation. // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 379. – P. 122362.

28. Zhang E., Wang L., Zhang B., Xie Y., Wang G. Shape-controlled hydrothermal synthesis of CuFe₂O₄ nanocrystals for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical performance. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 235. – P. 121633.

29. Zhang E., Xu R., Wang L., Chen J., Zhang B., Wang G. One-pot synthesis of magnetic copper ferrite nanocubes for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – P. 23464–23470.

30. Chowdhury A., Balu S., Venkatesvaran H., Chen S.-W. Facile construction of CuFe₂O₄/p-g-C₃N₄ p-n heterojunction with boosted photocatalytic activity and sustainability for organic degradation reactions under visible-light. // *Surfaces and Interfaces*. – 2022. – Vol. 34. – P. 102329.

31. Li M., Li X., Ge S., Mou C., Wei G. Varying annealing temperature to enhance xylene vapor sensing performance of CuFe₂O₄ nanoparticles prepared by solvothermal method. // *Vacuum*. – 2024. – Vol. 223. – P. 113096.

32. Chen H., Yang S., Chang J., Yu K., Li D., Sun C., Li A. Efficient degradation of crystal violet in magnetic CuFe_2O_4 aqueous solution coupled with microwave radiation. // *Chemosphere*. – 2012. – Vol. 89. – P. 185–189.

33. Aniz C.U., Nair T.D.R. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide. // *Open Journal of Physical Chemistry*. – 2011. – Vol. 1. – P. 124–130.

34. Othman I., Haija M.A., Ismail I., Zain J.H., Banat F. Preparation and catalytic performance of CuFe_2O_4 nanoparticles supported on reduced graphene oxide ($\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) for phenol degradation. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 238. – P. 121931.

35. Faisal M.Z.U.R., Imran M., Haider A., Shahzadi A., Baz S., Ul-Hamid A., Alhummiyany H., Abd-Rabboh H.S.M., Hakami J., Ikram M. Catalytic degradation of rhodamine blue and bactericidal action of AgBr and chitosan-doped CuFe_2O_4 nanostructures: evidential molecular docking analysis. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – Vol. 258. – P. 128885.

36. Wang M., Zhang H., Li M., Wen M., Tao H., Zhang D. High performance of carbon nanotube-encapsulated CuFe_2O_4 for peroxonosulfate activation: A process of degradation of sulfamethoxazole in complex matrix water via a singlet oxygen-dominated pathway. // *Separation and Purification Technology*. – 2025. – Vol. 353. – P. 128367.

37. Ravindranathan P., Patil K.C. Preparation, characterization and thermal analysis of metal hydrazinocarboxylate derivatives. // *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*. – 1985. – Vol. 95. – P. 345–356.

38. Ravindranathan P., Patil K.C. A one-step process for the preparation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1986. – Vol. 5. – P. 221–222.

39. Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 24417–24427.

40. Mirle R.M., Veerabhadraswamy M., Maruthi N. Catalytic conversion of defatted rice bran into value added chemicals using copper ferrite: A sustainable approach. // Journal of the Indian Chemical Society. – 2023. – Vol. 100. – P. 101072.

41. Liu Y.-C., Fu Y.-P. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by a microwave-induced combustion process. // Ceramics International. – 2010. – Vol. 36. – P. 1597–1601.

42. Yaqoob K.A., Bououdina M., Akhter M.S., Najar B.A., Vijaya J.J. Selectivity and efficient Pb and Cd ions removal by magnetic MFe_2O_4 (M=Co, Ni, Cu and Zn) nanoparticles. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 232. – P. 254–264.

43. Kombaiah K., Vijaya J.J., Kennedy L.J., Bououdina M., Al-Najar B. Conventional and microwave combustion synthesis of optomagnetic $CuFe_2O_4$ nanoparticles for hyperthermia studies. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – Vol. 115. – P. 162–171.

44. Raja G., Gopinath S., Raj R.A., Shukla A.K., Alhoshan M.S., Sivakumar K. Comparative investigation of $CuFe_2O_4$ nano and microstructures for structural, morphological, optical and magnetic properties. // Physica E. – 2016. – Vol. 83. – P. 69–73.

45. Sun X., Wang G., Huang L., Feng H., Zhou S., Zhao R., Wang D., Li Z. Microwave-assisted co-precipitation preparation of $CuFe_2O_4$ photo-Fenton degradation tetracycline: Characterization, efficacy, stability in complex water quality and mechanism. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 11. – P. 109164.

46. Tamaddon F., Nasiri A., Yazdanpanah G. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using $CuFe_2O_4$ @methyl cellulose based magnetic nanobiocomposite. // MethodsX. – 2020. – Vol. 7. – P. 100764.

47. Phuruangrat A., Kuntalue B., Thongtem S., Thongtem T. Synthesis of cubic $CuFe_2O_4$ nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. // Materials Letters. – 2016. – Vol. 167. – P. 65–68.

48. Yang Z., Gao R., Zhong M., Zhang C., Zhou Z., Yao C., Li X. Development of CuFe₂O₄/Palygorskite nanocomposite for photocatalytic cellulose reformation coupled with nitrogen fixation. // *Applied Clay Science*. – 2023. – Vol. 238. – P. 106919.

49. Sun X., Feng H., Wang G., Huang L., Wang D., Zhou S., Zhao R. Novel synthesis of CuFe₂O₄/g-C₃N₄ based on microwave ferromagnetic resonance effect for the thorough removal of TC in mariculture wastewater under natural sunlight. // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 490. – P. 151584.

50. Guan S., Cheng Y., Hao L., Yoshida H., Tarashima C., Zhan T., Itoi T., Qiu T., Lu Y. Oxygen vacancies induced band gap narrowing for efficient visible-light response in carbon-doped TiO₂. // *Scientific Reports*. – 2023. – Vol. 13. – P. 14105.

51. Lin Q., Yang X., Lin J., Guo Z., He Y. The structure and magnetic properties of magnesium-substituted LaFeO₃ perovskite negative electrode material by citrate sol-gel. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – P. 12720–12729.

52. Goswami S., Bhattacharya D. Magnetic transition at ~150 K in nanoscale BiFeO₃. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 738. – P. 277–282.

53. Presto S., Kumar P., Varma S., Viviani M., Singh P. Electrical conductivity of NiMo-based double perovskites under SOFC anodic conditions. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – P. 4528–4533.

54. Zhang F., Zhang X., Jiang G., Li N., Hao Z., Qu S. H₂S selective catalytic oxidation over Ce substituted La_{1-x}Ce_xFeO₃ perovskite oxides catalyst. // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 348. – P. 831–839.

55. Wang W.L., Meng Q., Xue Y., Weng X., Sun P., Wu Z. Lanthanide perovskite catalysts for oxidation of chloroaromatics: Secondary pollution and modifications. // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 366. – P. 213–222.

56. Fang M., Yao X., Li W., Li Y., Shui M., Shu J. The investigation of lithium doping perovskite oxide LiMnO₃ as possible LIB anode material. // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 8223–8231.

57. Yao C., Zhang H., Liu X., Meng J., Zhang X., Meng F., Meng J. Characterization of layered double perovskite $\text{LaBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2018. – Vol. 265. – P. 72–78.
58. Dukić J., Bosković S., Matović B. Crystal structure of Ce-doped CaMnO_3 perovskite. // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – P. 787–790.
59. Nagai T., Fujiwara N., Asahi M., Yamazaki S., Siroma Z., Ioroi T. Synthesis of nano-sized perovskite-type oxide with the use of polyvinyl pyrrolidone. // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2014. – Vol. 2. – P. 329–332.
60. Erdenee N., Enkhnarant U., Galsan S., Pagvajav A. Lanthanum-based perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{BO}_3$ (B = Mn and Co) as catalysts: synthesis and characterization. // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 2017. – 9120586.
61. Abbas Y.M., Mansour A.B., Ali S.E., Ibrahim A.H. Synthesis, structure and magnetic characterization of orthoferrite LaFeO_3 nanoparticles. // *Journal of Advances in Physics*. – 2018. – Vol. 14. – P. 5664–5681.
62. Dragan M., Enache S., Varlam M., Petrov K. Perovskite-Type Lanthanum Cobaltite LaCoO_3 : Aspects of Processing Route toward Practical Applications. // In: *Cobalt Compounds and Applications*. – 2019. – 1 p.
63. Gou G., Grinberg I., Rappe A.M., Rondinelli J.M. Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal LaNiO_3 . // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84. – P. 144101.
64. Ali F.A., Nayak R., Achary P.G.R., Mishra D.K., Sahoo S.K., Singh U.P., Nanda B. Facile synthesis of porous LaFeO_3 hexagons for acetone sensing. // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – Vol. 74. – P. 993–1001.
65. Wei J., Zhu W., Xu X., Xu X., Zhu J. CdS/ LaFeO_3 heterojunctions with improved optical properties for visible-light catalytic applications. // *Journal of Rare Earths*. – 2024. – Vol. 42. – P. 879–888.

66. Arman M.M., Ahmed M.K., El-Masry M.M. Cellulose Acetate polymer spectroscopic study comprised LaFeO₃ perovskite and graphene as a UV-to-visible light converter used in several applications. // Journal of Molecular Structure. – 2023. – Vol. 1281. – P. 135153.

67. Abdel-Aal S.K., Aly A.E., Chanduvi H.H.M., Rebaza A.V.G., Atteia E., Shankar A. Magnetic and optical properties of perovskite-graphene nanocomposites LaFeO₃-rGO: Experimental and DFT calculations. // Chemical Physics. – 2020. – Vol. 538. – P. 110874.

68. Bouriachi S., Hamici M., Haddadi K., Boudissa M., Chekor R. Successful synthesis of LaFeO₃ nanoporous powders with high catalytic and photocatalytic performances: Investigation of precursor effect. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Vol. 313. – P. 128709.

69. Mahmoudi E., Mostafaei J., Griesser C., Bekheet M.F., Delibas N., Penner S., Asghari E., Coruh A., Niaei A. LaCoO₃-BaCoO₃ porous composites as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Vol. 473. – P. 144829.

70. Zheng X., Li B., Shen L., Cao Y., Zhan Y., Zheng S., Wang S., Jiang L. Oxygen vacancies engineering of Fe doped LaCoO₃ perovskite catalysts for efficient H₂S selective oxidation. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – Vol. 329. – P. 122526.

71. Xue C., Xue-feng W., Xun W., Cun-bao D., Min-min C. Effect of highly dispersed Co₃O₄ on the catalytic performance of LaCoO₃ perovskite in the combustion of lean methane. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2023. – Vol. 51. – P. 367–375.

72. Khedimallah A., Zayani W., Dabaki Y., Khaldi C., Lamloumi J., El-Kedim O., Fenineche N. Electrochemical study of the LaNiO₃ perovskite-type oxide used as anode in nickel-metal hydride batteries. // Solid State Sciences. – 2023. – Vol. 146. – P. 107338.

73. Thinley T., Prabagar J.S., Yadav S., Anusha H.S., Anilkumar K.M., Kitirote W., Shahmoradi B., Shivaraju H.P. LaNiO₃ -rGO perovskite interface for sustainable

decontaminants of emerging concerns under visible light photocatalysis. // *Journal of Molecular Structure*. – 2023. – Vol. 1285. – P. 135413.

74. Yuan Z., Chu N., Meng F. Improvement in the performance of In_2O_3 ethanol sensor by perovskite-type LaFeO_3 modification and sensitivity mechanism analysis. // *Sensors and Actuators: B. Chemical*. – 2024. – Vol. 406. – P. 135415.

75. Deshmukh V.V., Tejashwini D.M., Nagaswarupa H.P., Naik R., Al-Kahtani A.A., Kumar Y.A. Sr and Fe substituted LaCoO_3 nano perovskites: Electrochemical energy storage and sensing applications. // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 89. – P. 111724.

76. Hu K., Ding W., Wang S., Li Q., Zhang M., Huang F., Kong X., Liu Q. Facile synthesis of LaNiO_3 microspheres with efficient broad band microwave absorption performance. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 848. – P. 156579.

77. Zhao X., Li F., Liang S., Liu S., Sun M., Cui Y., Chi B. Hollow spherical LaNiO_3 perovskite with superior multifunctional performances and durability for urea-assisted Zn-air batteries. // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 637. – P. 157898.

78. Alanazi T.I., El Sayed A.M. Structural, optical analysis, stress-strain, and dielectric properties of selenium oxide/ LaFeO_3 /blend nanocomposites with tunable properties for optoelectronics and micro-supercapacitors. // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 95. – P. 112652.

79. Fan J., Ran X., Fu H., Sun J., An X., Yang X. The roles of oxygen vacancies in LaFeO_3 photocathodes in photoelectrochemical water splitting. // *Applied Surface Science*. – 2024. – Vol. 649. – P. 159011.

80. Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Ustyuzhanin Y.N., Zharkov S.M., Zeer G.M., Borus A.A., Bondarev V.S., Ovchinnikov S.G. Crystal structure and thermoelectric properties of mechanically activated LaCoO_3 . // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2024. – Vol. 162. – P. 105560.

81. Rekhila G., Ouatzirga A., Trari M. Photo electrochemical properties of LaCoO_3 synthesized by chemical route. Application to orange II photo-oxidation. // *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. – 2023. – Vol. 443. – P. 114834.

82. Abazari R., Sanati S. Perovskite LaFeO_3 nanoparticles synthesized by the reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: Morphology, crystal structure, and their optical properties. // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – Vol. 64. – P. 148–157.

83. Ahmadi S., Mesbah M., Igwegbe C.A., Ezeliora C.D., Osagie C., Khan N.A., Dotto G.L., Salari M., Dehghani M.H. Sono electro-chemical synthesis of LaFeO_3 nanoparticles for the removal of fluoride: Optimization and modeling using RSM, ANN and GA tools. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – P. 105320.

84. Farhadi S., Sepahvand S. Microwave-assisted solid-state decomposition of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO_3 nanoparticles. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 489. – P. 586–591.

85. Jung W.Y., Hong S.-S. Synthesis of LaCoO_3 nanoparticles by microwave process and their photocatalytic activity under visible light irradiation. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol. 19. – P. 157–160.

86. Galal A., Atta N.F., Ali S.M. Investigation of the catalytic activity of LaBO_3 (B = Ni, Co, Fe or Mn) prepared by the microwave-assisted method for hydrogen evolution in acidic medium. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56. – P. 5722 – 5730.

87. Galal A., Atta N.F., Ali S.M. Optimization of the synthesis conditions for LaNiO_3 catalyst by microwave assisted citrate method for hydrogen production. // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 409 – 410. – P. 202 – 208.

88. Prado-Gonjal. J., Gutiérrez-Seijas. J., Ansorregui I.H., Moran E., Terry I., Schmidt R. The role of defects in microwave and conventionally synthesized LaCoO_3 perovskite. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36. – P. 1197 – 1206.

89. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Kustov L.M. One-step hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO₃ nanoparticles. // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 14384 – 14388.
90. IPCC. – URL: <https://www.ipcc.ch/> (дата обращения: 04.07.2024).
91. United Nations Environment Programme, 2013. – URL: [UNEP Programme](#) (дата обращения: 04.07.2024).
92. Groves M.C.E., Sasonow A. Uhde EnviNOx® technology for NO_x and N₂O abatement: a contribution to reducing emissions from nitric acid plants. // *Journal of Integrative Environmental Sciences*. – 2010. – Vol. 7. – P. 211–222.
93. Parres-Esclapez S., Illán-Gómez M.J., Salinas-Martínez de Lecea C., Bueno-López A. On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol. 96. – P. 370–378.
94. Parres-Esclapez S., Such-Basanez I., Illán-Gómez M.J., Salinas-Martínez de Lecea C., Bueno-López A. Study by isotopic gases and in situ spectroscopies (DRIFTS, XPS and Raman) of the N₂O decomposition mechanism on Rh/CeO₂ and Rh/γ-Al₂O₃ catalysts. // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 276. – P. 390–401.
95. Doi K., Wu Y.Y., Takeda R., Matsunami A., Arai N., Tagawa T., Goto S. Catalytic decomposition of N₂O in medical operating rooms over Rh/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Pt/Al₂O₃. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – Vol. 35. – P. 43–51.
96. Huang C., Ma Z., Xie P., Yue Y., Hua W., Gao Z. Hydroxyapatite-supported rhodium catalysts for N₂O decomposition. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 400. – P. 90–94.
97. Huang C., Ma Z., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. Catalytic decomposition of N₂O over Rh/Zn-Al₂O₃ catalysts. // *RSC Advances*. – 2017. – Vol. 7. – P. 4243–4252.
98. Huang C., Jiang Y., Ma Z., Xie P., Lin Y., Meng T., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. Correlation among preparation methods/conditions, physicochemical properties, and

catalytic performance of Rh/hydroxyapatite catalysts in N₂O decomposition. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – Vol. 420. – P. 73–81.

99. Xu X., Xu H., Kapteijn F., Moulijn J.A. SBA-15 based catalysts in catalytic N₂O decomposition in a model tail-gas from nitric acid plants. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – Vol. 53. – P. 265–274.

100. Perez-Ramirez J., Santiago M. Metal-substituted hexaaluminates for high-temperature N₂O abatement. // *Chemical Communications*. – 2007. – Vol. 6. – P. 619–621.

101. Konsolakis M. Recent advances on nitrous oxide (N₂O) decomposition over non-noble-metal oxide catalysts: catalytic performance, mechanistic considerations, and surface chemistry aspects. // *ACS Catalysis*. – 2015. – Vol. 5. – P. 6397–6421.

102. Shangguan W.F., Teraoka Y., Kagawa S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB₂O₄ spinel-type oxides. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1996. – Vol. 8. – P. 217–227.

103. Shangguan W.F., Teraoka Y., Kagawa S. Promotion effect of potassium on the catalytic property of CuFe₂O₄ for the simultaneous removal of NO_x and diesel soot particulate. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1998. – Vol. 16. – P. 149–154.

104. Russo N., Fino D., Saracco G., Specchia V. N₂O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 119. – P. 228–232.

105. Piskula Z.S., Skokowski P., Tolinski T., Zielinski M., Kirszensztejn P., Nowicki W. Structure, magnetic and catalytic properties of SiO₂-MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni, Cu) nanocomposites and their syntheses by a modified sol–gel method. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – Vol. 235. – P. 121731.

106. Piskula Z.S., Darul J., Szafran M., Tolinski T., Nowicki W. Effects of Ni doping on structural, magnetic and catalytic properties of copper ferrite. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 591. – P. 171693.

107. Lin F., Andana T., Wu Y., Szanyi J., Wang Y., Gao F. Catalytic site requirements for N₂O decomposition on Cu-, Co-, and Fe-SSZ-13 zeolites. // *Journal of Catalysis*. – 2021. – Vol. 401. – P. 70–80.

108. Campa M.C., Indovina V., Pietrogiaconi D. The dependence of catalytic activity for N₂O decomposition on the exchange extent of cobalt or copper in Na-MOR, H-MOR and Na-MFI. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 91. – P. 347–354.

109. Russo N., Mescia D., Fino D., Saracco G., Specchia V. N₂O decomposition over perovskite catalysts. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol. 46. – P. 4226–4231.

110. Wu Y., Cordier C., Berrier E., Nuns N., Dujardin C., Granger P. Surface reconstructions of LaCo_{1-x}Fe_xO₃ at high temperature during N₂O decomposition in realistic exhaust gas composition: Impact on the catalytic properties. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol. 140 – 141. – P. 151–163.

111. Kostyukhin E.M., Kustov A.L., Evdokimenko N.V., Bazlov A.I., Kustov L.M. Hydrothermal microwave-assisted synthesis of LaFeO₃ catalyst for N₂O decomposition. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104. – P. 492–503.

112. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Isupova L.A., Sadovskaya E.M., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu. Effect of surface decoration with LaSrFeO₄ on oxygen mobility and catalytic activity of La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-δ} in high-temperature N₂O decomposition, methane combustion and ammonia oxidation. // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 457. – P. 42–51.

113. Wu Y., Ni X., Beaurain A., Dujardin C., Granger P. Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N₂O from nitric acid plants. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol. 125. – P. 149–157.

114. Dacquin J.P., Dujardin C., Granger P. Catalytic decomposition of N₂O on supported Pd catalysts: Support and thermal ageing effects on the catalytic performances. // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 137. – P. 390–396.

115. Dacquin J.P., Lancelot C., Dujardin C., Da Costa P., Djega-Mariadassou G., Beaunier P., Kaliaguine S., Vaudreuil S., Royer S., Granger P. Influence of preparation

methods of LaCoO_3 on the catalytic performances in the decomposition of N_2O . // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 91. – P. 596–604.

116. Belina P., Sadovska G., Krejčíková V., Dohnalova Z., Sulcova P. Preparation of LaNiO_3 perovskite by oxalate and carbonate precursor method for utilization as catalyst for high-temperature decomposition of N_2O . // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 138. – P. 4197–4202.

117. Li S., Zhao J., Song Z., Wang H., Zhang T., Liu J., Jiang Q. New insights into the effect of polyvinyl alcohol on Co_3O_4 spinel oxide catalyst for N_2O decomposition. // *Fuel*. – 2024. – Vol. 362. – P. 130745.

118. Hammami R., Batis H. Combustion synthesized crystalline La-Mn perovskite catalysts: role of fuel molecule on thermal and chemical events. // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 13. – P. 683–693.

119. Villoria J.A., Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Briceno Y., Alvarez F.G., Rosa F., Fierro J.L.G. Zirconia-supported LaCoO_3 catalysts for hydrogen production by oxidative reforming of diesel: Optimization of preparation conditions. // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 138. – P. 135–140.

120. He X., Meng M., He J., Zou Z., Li X., Li Z., Jiang Z. A potential substitution of noble metal Pt by perovskite LaCoO_3 in ZrTiO_4 supported lean-burn NO_x trap catalysts. // *Catalysis Communications*. – 2010. – Vol. 12. – P. 165–168.

121. Chagas C.A., Toniolo F.S., Magalhaes R.N.S.H., Schmal M. Alumina-supported LaCoO_3 perovskite for selective CO oxidation (SELOX). // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 5022–5031.

122. Погрешности эксперимента: учебно-методическое пособие / Ефимова А.И., Зотеев А.В., Склянкин А.А. – М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. – 39 с.

123. Метрологические основы аналитической химии / Гармаш А.В., Сорокина Н.М. – 3-е изд., исправл. и доп. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 47 с.

124. Zelekew O.A., Kuo D.H. Facile synthesis of $\text{SiO}_2@\text{Cu}_x\text{O}@\text{TiO}_2$ heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants. // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 393. – P. 110–118.
125. Qiu X., Miyauchi M., Sunada K., Minoshima M., Liu M., Lu Y., Li D., Shimodaira Y., Hosogi Y., Kuroda Y., Hashimoto K. Hybrid $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ nanocomposites as risk-reduction materials in indoor environments. // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6 – P. 1609–1618.
126. Li B., Luo X., Zhu Y., Wang X. Immobilization of Cu(II) in KIT-6 supported Co_3O_4 and catalytic performance for epoxidation of styrene. // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 359 – P. 609–620.
127. Chanquía C.M., Sapag K., Rodríguez-Castellón E., Herrero E.R., Eimer G.A. Nature and location of copper nanospecies in mesoporous molecular sieves. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 1481–1490.
128. Fradette N., Marsan B. Surface studies of $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ electrodes for the electrocatalysis of oxygen evolution. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145. – P. 2320–2327.
129. Chen H.H., Yang M., Tao S., Chen G.W. Oxygen vacancy enhanced catalytic activity of reduced Co_3O_4 towards p-nitrophenol reduction. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 209 – P. 648–656.
130. Corby S., Francas L., Kafizas A., Durrant J.R. Determining the role of oxygen vacancies in the photocatalytic performance of WO_3 for water oxidation. // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11. – P. 2907–2914.
131. Roosendaal S.J., van Asselen B., Elsenaar J.W., Vredenberg A.M., Habraken F.H.P.M. The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O_2 . // *Surface Science*. – 1999. – Vol. 442. – P. 329–337.
132. Graat P.C.J., Somers M.A.J. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra. // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 100. – P. 36–40.

133. Mills P., Sullivan J.L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. // *Journal Physics D: Applied Physics*. – 1983. – Vol. 16. – P. 723–732.

134. Hawn D.D., DeKoven B.M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. // *Surface and Interface Analysis*. – 1987. – Vol. 10. – P. 63–74.

135. Reitz C., Suchomski C., Haetge J., Leichtweiss T., Jaglicic Z., Djerdj I., Brezesinski T. Soft-templating synthesis of mesoporous magnetic CuFe_2O_4 thin films with ordered 3D honeycomb structure and partially inverted nanocrystalline spinel domains. // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – P. 4471–4473.

136. Zhou W., Zhao M., Liang F., Smith S.C., Zhu Z. High activity and durability of novel perovskite electrocatalysts for water oxidation. // *Materials Horizons*. – 2015. – 2. – P. 495–501.

137. Tapia-P J., Gallego J., Espinal J.F. Calcination temperature effect in catalyst reactivity for the CO SELOX reaction using perovskite-like LaBO_3 (B: Mn, Fe, Co, Ni) oxides. // *Catalysis Letters*. – 2021. – Vol. 151. – P. 3690–3703.

138. Liang Y., Ouyang J., Wang H., Wang W., Chui P., Sun K. Synthesis and characterization of core-shell structured $\text{SiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ microspheres. // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 3689–3694.

139. Radev L., Pavlova L., Samuneva B., Kashchieva E., Mihailova I., Zaharescu M., Malic B., Predoana L. Sol-gel synthesis and structure of $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CoO--SiO}_2$ powders. // *Processing and Application of Ceramics*. – 2008. – Vol. 2. – P. 103–108.

140. Davydov A., Sheppard N. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – P. 3669.

141. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule. // *Advances in Catalysis*. – 2002. – Vol. 47. – P. 307–511.

142. Tejuca L.G., Rochester C.H., Fierro J.L.G., Tascon J.M.D. Infrared spectroscopic study of the adsorption of pyridine, carbon-monoxide and carbon-dioxide on the perovskite-type oxides LaMO_3 . // *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1*. – 1984. – Vol. 80. – P. 1089–1099.

143. Morterra C., Giamello E., Cerrato G., Centi G., Perathoner S. Role of surface hydration state on the nature and reactivity of copper ions in Cu-ZrO_2 catalysts: N_2O decomposition. // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 179. – P. 111–128.

144. Daturi M., Binet C., Lavelley L.-C., Galtayries A., Sporken R. Surface investigation on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ compounds. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 1. – P. 5717–5724.

145. Bolis V., Morterra C., Volante M., Orio L., Fubini B. Development and suppression of surface acidity on monoclinic zirconia: a spectroscopic and calorimetric investigation. // *Langmuir*. – 1990. – Vol. 6. – P. 695–701.

146. Liu H., Chen J., Wang Y., Xiong S., Su Z., Wang Y., Yang W., Chu X., Yang W., Peng Y., Si W., Li J. Boosting nitrous oxide direct decomposition performance based on samarium doping effects. // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 414. – P. 128643.

147. Xiong Y., Zhao Y., Qi X., Qi J., Cui Y., Yu H., Cao Y. Strong structural modification of Gd to Co_3O_4 for catalyzing N_2O decomposition under simulated real tail gases. // *Environmental Science & Technology*. – 2021. – Vol. 55. – P. 13335–13344.

148. Guiotto M., Pacella M., Perin G., Iovina A., Michelon N., Natile M.M., Glisenti A., Canu P. Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO_3 on monoliths for environmental applications. // *Applied Catalysis A: General*. – 2015. – Vol. 499. – P. 146–157.

149. Ma F.-X., Yu L., Xu C.-Y., Lou X.W. Self-supported formation of hierarchical NiCo_2O_4 tetragonal microtubes with enhanced electrochemical properties. // *Energy and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 9. – P. 862–866.

150. Yue S.H., Tong H., Lu L., Tang W.W., Bai W.L., Jin F.Q., Han Q.W., He J.P., Liu J., Zhang X.G. Hierarchical NiCo_2O_4 nanosheets/nitrogen doped graphene/carbon nanotube film with ultrahigh capacitance and long cycle stability as a flexible binder-free

electrode for supercapacitors. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – P. 689–698.

151. Villoria J.A., Alvarez-Galvan M.C., Al-Zahrani S.M., Palmisano P., Specchia S., Specchia V., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO₃ perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – Vol. 105. – P. 276–288.

152. Li S., Wang J., Shang R., Zhao J., Xu Q., Wang H., Liu J. // Multiple cobalt species on HZSM-5 cooperative catalyzing N₂O decomposition. // *Molecular Catalysis*. – 2024. – Vol. 552. – P. 113706.

153. Lv C., Chen H., Hu M., Ai T., Fu H. Nano-oxides washcoat for enhanced catalytic oxidation activity toward the perovskite-based monolithic catalyst. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – Vol. 28. – P. 37142–37157.

154. Hagelin-Weaver H.A.E., Hoflund G.B., Minahan D.M., Salaita G.N. Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co₃O₄ before and after Ar⁺ bombardment. // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 235. – P. 420–448.

155. Kustov L.M., Dunaev S.F., Kustov A.L. Nitrous oxide adsorption and decomposition on zeolites and zeolite-like materials. // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 398–407.

156. Zhang S., Zhao Y.X., Shi R., Zhou G., Waterhouse G., Wu L.Z., Tung C., Zhang T.R. Efficient photocatalytic nitrogen fixation over Cu^{δ+}-modified defective ZnAl-layered double hydroxide nanosheets. // *Advanced Energy Materials*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1901973.

157. Hirakawa H., Hashimoto M., Shiraishi Y., Hirai T. Photocatalytic conversion of nitrogen to ammonia with water on surface oxygen vacancies of titanium dioxide. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 139. – P. 10929.

158. Ding R.-R., Li W.-Q., He C.-S., Wang Y.-R., Liu X.-C., Zhou G.-N., Mu Y. Oxygen vacancy on hollow sphere CuFe₂O₄ as an efficient Fenton-like catalysis for organic

pollutant degradation over a wide pH range. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2021. – Vol. 291. – P. 120069.

159. Кузьмина Р.И., Голосман Е.З., Иванова Ю.В., Кожахина А.В., Ливенцев П.В. Исследование активности промышленных катализаторов в процессах обезвреживания газов. // *Бутлеровские чтения*. – 2007. – Т. 11. – С. 39–43.

160. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. Удаление закиси азота в производстве азотной кислоты. // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т. 60. – С. 725–740.

161. Cui Y., Schubert V.A., Jähren A.H. A 23 m.y. record of low atmospheric CO₂. // *Geology*. – 2020. – Vol. 48. – P. 888–892.

162. Xiaoding X., Moulijn J.A. Mitigation of CO₂ by chemical conversion: plausible chemical reactions and promising products. // *Energy & Fuels*. – 1996. – Vol. 10. – P. 305–325.

163. Solomon S., Plattner G.-K., Knutti R., Friedlingstein P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*. – 2009. – Vol. 106. – P. 1704–1709.

164. Vu T.T.N., Desgagnés A., Iliuta M.C. Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 617. – P. 118119.

165. Yang H., Zhang C., Gao P., Wang H., Li X., Zhong L., Wei W., Sun Y. A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. // *Catalysis Science and Technology*. – 2017. – Vol. 7. – P. 4580–4598.

166. Sun Y., Lin Z., Peng S.H., Sage V., Sun Z. A critical perspective on CO₂ conversions into chemicals and fuels. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 19. – P. 3097–3109.

167. Maneerung T., Hidajat K., Kawi S. K-doped LaNiO₃ perovskite for high-temperature water-gas shift of reformat gas: Role of potassium on suppressing methanation. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 9840–9857.

168. Zhao B., Yan B., Yao S., Xie Z., Wu Q., Ran R., Weng D., Zhang C., Chen J.G. LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O₃ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane. // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 358. – P. 168–178.

169. Lim H.S., Lee M., Kim Y., Kang D., Lee J.W. Low-temperature CO₂ hydrogenation to CO on Ni-incorporated LaCoO₃ perovskite catalysts. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 15497–15506.

170. Zhang J., Lu S., Su X., Fan S., Ma Q., Zhao T. Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe–Zn–K catalysts. // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2015. – Vol. 12. – P. 95–100.

171. Orege J.I., Kifle G.A., Yu Y., Wei J., Ge Q., Sun J. Emerging spinel ferrite catalysts for driving CO₂ hydrogenation to high-value chemicals. // *Matter*. – 2023. – Vol. 6. – P. 1404–1434.

172. Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Huang S., Timofeev G.M., Mazo G.N., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kustov A.L. Metal-oxide nanocomposites by low temperature exsolution from perovskite-like La nickelates: Synthesis, morphology, and catalytic properties in CO₂ hydrogenation. // *Materials Research Bulletin*. – 2024. – Vol. 179. – P. 112984.

173. Choi Y.H., Jang Y.J., Park H., Kim W.Y., Lee Y.H., Choi S.H., Lee J.S. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 202. – P. 605–610.

174. Ma L.-H., Gao X.-H., Zhang J.-L., Ma J.-J., Hu X.-D., Guo Q.-J. Effects of metal doping on the catalytic performance of LaFe-based perovskites for CO₂ hydrogenation to light olefins. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2023. – Vol. 51. – P. 101–110.

Список используемых сокращений и условных обозначений

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение

СР – соосаждение

ТН – термический нагрев

СЭМ-РСМА – сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ИК – инфракрасное излучение