

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРОЦЕССОВ УСКОРЕННОГО  
СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
ПЕРОВСКИТОВ  $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_3$  (М – щелочной металл Li-Cs)**

Катализаторы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: свыше 80 % всех химических процессов являются каталитическими. При этом из них около 90 % – это процессы, в которых реагирующие вещества находятся в виде газовой или жидкой фазы, а катализаторы – в виде пористых твердых тел. Протекающие каталитические реакции в этом случае относятся к явлению гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ широко применяется в промышленности благодаря наиболее простым методам отделения катализаторов от реакционной смеси, возможности регулировать скорость процесса изменением состава и структуры активных центров и другими свойствами. Научно-исследовательские работы последнего времени направлены на усовершенствование существующих и разработку новых катализаторов и каталитических процессов. Перовскитоподобные сложные оксиды (СО), благодаря своим каталитическим свойствам, находят применение в различных областях техники в качестве компонентов каталитических систем, таких как терموкаталитические устройства для защиты атмосферы от токсичных выбросов. Манганиты лантана, допированные ионами щелочных металлов, представляют интерес в качестве каталитических материалов для окисления углеродсодержащих веществ. Благодаря их высокой каталитической активности становится возможным значительно снизить содержание металлов платиновой группы в реальном каталитическом устройстве, что в свою очередь

существенно снижает его стоимость и делает его более доступным. Условия синтеза сложных оксидов важны для обеспечения требуемых характеристик материалов, таких как каталитическая активность, стабильность в рабочих средах, устойчивость к процессам старения и т. д.

Сложные оксиды со структурой перовскита  $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) были синтезированы методом пиролиза ПСК. В качестве исходных реагентов использовали нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Для изучения влияния состава исходного прекурсора на характеристики процесса горения и свойства сложного оксидного материала готовили композиции, содержащие органический компонент в стехиометрическом соотношении ( $\phi = 1$ ), а также при его двукратном ( $\phi = 2$ ) и четырехкратном ( $\phi = 4$ ) избытке. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции. Кроме того, сложные оксиды были получены в нанесенном виде. В качестве субстрата использовался пеноникель (диаметр пор – 2–3 мм). Проводили предварительный обжиг пеноникеля при 550 °С для получения промежуточного слоя  $\text{NiO}$ , защищающего субстрат от деградации, обеспечивающего адгезию катализатора. Было изучено влияние состава ПСК на характеристики процессов горения (максимальную температуру, интенсивность образования термохимического заряда, состав пиролитических газов), структуру, каталитические свойства и устойчивость к процессам старения получаемых сложных оксидов. Максимальную температуру пиролиза измеряли в процессе синтеза с помощью пирометра (Testo 835, Германия). Измерение интенсивности генерирования заряда (разности потенциалов «прекурсор – земля») проводили путем нагрева исходного прекурсора на электрической плите (под воздействием ее электромагнитного поля), спиртовой горелке и при горении без подвода тепла от внешнего источника (т. е. без воздействия внешнего поля). Возникновение разности потенциалов приводит к взаимному отталкиванию наночастиц (20–100 нм), влияет на формирование морфологии

как самих частиц и их размеров, удельную поверхность, так и на возможность образования более плотного контакта с частицами сажи. Более интенсивно генерирование зарядов положительного знака происходило под действием электромагнитного поля, облегчающего, в частности эмиссию электронов наночастицами и образование уносимых ионизированных молекулярных частиц. Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, CuK $\alpha$ ), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ), морфологию – электронным микроскопом AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатором TRISTAR 3020 (Micromeritics). Исследована каталитическая активность в реакции окисления сажи из турбодвигателей кислородом воздуха (гравиметрический метод) в диапазоне температур 200–450 °С. Обеспечивался плотный контакт сажи с катализатором (соотношение 1/4). Введение ионов щелочного металла повышает каталитическую активность манганита лантана. Обнаружена корреляция зависимостей каталитической активности и термической устойчивости карбонатов щелочных металлов от их ионного радиуса, что может указывать на механизм каталитического окисления сажи через образование неустойчивых карбонат-подобных комплексов. Изучено влияние органического компонента, входящего в состав ПСК, и параметра  $\phi$ . При нанесении сложных оксидов на пеноникель, каталитические свойства повышаются. Проведено ускоренное старение катализаторов путем отжига при температуре 1150 или 900 °С во влажной атмосфере, моделирующее длительную эксплуатацию. Изучено влияние процессов старения на структуру и каталитические свойства манганитов лантана, допированных щелочными металлами. Исследованы каталитические свойства сложных оксидов при циклическом проведении процесса окисления «реальной» сажи кислородом воздуха с промежуточной регенерацией катализатора при 650 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ – грант № 22-23-00718.*