

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Одной из важнейших причин снижения каталитической активности материалов являются процессы старения. К процессам старения относят процессы постепенного снижения каталитической активности вследствие естественного износа и деградации под воздействием таких факторов, как высокая температура, присутствие паров воды, механическое воздействие, включая абразивное (твердые частицы). Устойчивость каталитических материалов к процессам старения определяет срок службы катализатора, поэтому является важным параметром, характеризующим пригодность материала к использованию в реальных каталитических устройствах.

В данной работе изучены процессы старения сложных оксидов на основе манганита лантана, которые благодаря своим каталитическим свойствам являются перспективными катализаторами в реакциях окисления углеродсодержащих веществ. Варьируя условия синтеза сложных оксидов можно задавать требуемые характеристики получаемых материалов, такие как каталитическая активность, стабильность в рабочих средах, устойчивость к процессам старения и т. д.

Сложнооксидные соединения на основе манганита лантана $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (М – щелочной металл) были получены в реакциях горения полимерно-солевых композиций (метод Solution Combustion Synthesis). Исходной композицией являлся раствор нитратов соответствующих металлов и органический компонент, в качестве которого использовали поливиниловый спирт или поливинилпирролидон.

При синтезе использовали различные органические компоненты и их содержание (стехиометрическое соотношение ($\phi = 1$), а также двукратный ($\phi = 2$) и четырехкратный ($\phi = 4$) избыток), чтобы изучить влияние состава исходного прекурсора на свойства сложного оксидного материала, устойчивость к процессам старения и циклическим испытаниям. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр. гр. $R\text{-}3c$), морфологию – на электронном микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатором TRISTAR 3020 (Micromeritics).

Каталитическая активность образцов в реакции окисления «реальной» сажи (сажа из вертолетных турбодвигателей, образующаяся в пусковом режиме работы) кислородом воздуха была определена гравиметрическим методом в температурном диапазоне 200–450 °C. Для проведения эксперимента обеспечивали плотный контакт сажи с катализатором в соотношении $1/4$. Были получены политермические зависимости степени превращения сажи от температуры для образцов различного состава с различным временем экспозиции (10 и 60 мин). Изучено влияние органического компонента и его количества в исходной полимерно-солевой композиции на каталитическую активность получаемых сложных оксидов. Методом Фридмана определены энергии активации процесса окисления сажи кислородом воздуха для образцов различного состава.

Проведены циклические испытания сложнооксидных материалов, заключающиеся в измерении каталитической активности, при температуре 350 °C с последующим дожигом сажи при температуре 650 °C в течение 8 часов. После проведения пятого цикла испытаний каталитическая активность образцов была снижена, более значительное снижение каталитической активности наблюдалось для сложных оксидов, для синтеза которых использовался двукратный из-

быток поливинилового спирта. Для этих образцов морфология агрегатов наночастиц с развитой поверхностью оказалась менее стабильной.

Проведено ускоренное высокотемпературное старение катализаторов путем отжига при температуре 1150 °С в сухой атмосфере или 900 °С во влажной атмосфере, моделирующее длительную эксплуатацию. Рентгенофазовый анализ состаренных образцов показал, что фазовый состав материалов не изменился. Проведена оценка каталитической активности сложных оксидов после высокотемпературного старения. Наиболее устойчивым к воздействию высоких температур оказался недопированный манганит лантана, синтезированный с поливиниловым спиртом в качестве органического компонента в стехиометрическом соотношении. Наименее устойчивыми к процессам старения оказались образцы, содержащие цезий.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по Госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ – проект FEUZ-2023-0016.