Российская государственная библиотека, 2007 (электронный текст)

РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

на правах рукописи

61:07-2/399 Jhlru0\*

КРЮКОВ АЛЕКСАНДР ЮРЬЕВИЧ

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

02.00.04 - Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель доктор химических наук,

профессор А.В. Вишняков

Москва 2007 г.

Содержание

Содержание 2

Введение 4

1. Обзор литературы 7

1.1. Методы исследования активности катализаторов беспламенного сжигания метана 7

1.2. Основные типы оксидных катализаторов беспламенного сжигания метана 8

1.3. Перовскитоподобные оксидные композиции 13

1.3.1. Кристаллическая структура 13

1.3.2. Адсорбция кислорода 15

1.3.3. Каталитическая активность в реакции беспламенного сжигания метана 16

1.3.4. Механизм каталитического действия 17

1.3.5. Связь между составом и каталитической активностью 22

1.3.5.1. Соединения типа АВОз 22

1.3.5.2. Соединения типа (Аі.хАх)В03 (эффект замещения катиона А) 23

1.3.5.3. Соединения типа АВі.уВ'уОз и А].ХА'Х Ві.уВ'уОз (эффект замещения катиона В и одновременного замещения катионов А и В) .27

1.3.6. Влияние величины удельной поверхности на каталитическую активность 31

1.3.7. Термическая устойчивость 32

1.3.8. Методы синтеза 33

1.4. Заключение по обзору литературы 39

2. Методика эксперимента 42

2.1. Характеристики использованных веществ 42

2.2. Синтез перовскитоподобных материалов 43

2.2.1. Метод пламенного пиролиза 43

2.2.1.1. Схема лабораторной установки и принцип её действия 44

2.2.1.2. Условия синтеза 48

2.2.1.3. Приготовление растворов-предшественников ..50

2.2.2. Метод пламенного гидролиза 50

2.2.2.1. Схема лабораторной установки и принцип её действия 51

2.2.2.2. Приготовление растворов-предшественников 52

2.2.3. Золь-гель метод 53

2.3. Методы физико-химической аттестации образцов 54

2.3.1. Измерение удельной поверхности 54

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия 54

2.3.3. Рентгенографический фазовый анализ 54

2.3.4. Электронный парамагнитный резонанс 55

2.4. Исследование каталитической активности в реакции беспламенного сжигания метана 55

2.4.1. Выбор условий процесса и типа реактора 55

з

2.4.2. Конструкция лабораторной установки 55

2.4.2.1. Реактор 56

2.4.2.2. Газовая схема 57

2.4.2.3. Система анализа реагентов и продуктов реакции 58

2.4.3. Предварительная обработка образцов 62

2.4.4. Условия исследования каталитической активности 62

2.5. Исследование термической устойчивости 63

3. Результаты эксперимента 64

3.1. Физико-химическая аттестация образцов 64

3.1.1. Удельная поверхность 64

3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия 65

3.1.3. Рентгенографический фазовый анализ 68

3.1.4. Электронный парамагнитный резонанс 73

3.2. Каталитическая активность 77

3.2.1. Замещение La на Се, Pr, Sm и ТЬ в LaCo03 78

3.2.2. Замещение Sr на Ag в SrTi03 80

3.3. Термическая устойчивость 82

3.3.1. Замещение La на Се, Pr, Sm и ТЬ в LaCo03 82

3.3.2. Замещение Sr на Ag в SrTi03 85

4. Обсуждение результатов 87

4.1. Выбор критерия сравнения активности катализаторов 87

4.2. Влияние химического состава на каталитическую активность и термическую устойчивость 91

4.2.1. Замещение La на Се, Pr, Sm и ТЬ в LaCo03 92

4.2.1.1. Каталитическая активность 92

4.2.1.3. Термическая устойчивость 101

4.2.2. Замещение Sr на Ag в SrTi03 105

4.3. Сравнение активности полученных FSP кобальтитов лантана с литературными данными 109

Заключение 113

Выводы 116

Список литературы 118

Выводы

 МетодпламенногопиролизабылиспользовандлясинтезасериикобальтитовлантанаЬаСеіСоОзх

 РгСоОзЬаіхТЬхСоОзхПолученныеобразцыобладалиструктуройперовскитасостоялиизсферическихчастицразмеромнмиимелиудельнуюповерхностьотдомг

 ИзученыкаталитическиесвойствасинтезированныхкобальтитоввреакциибеспламенногосжиганияметанаВсеобразцыобладаливысокойактивностьюиконверсияметанананихдостигаласьвзависимостиотхимическогосоставапритемпературах°СНайденочтовведениевструктуруионовиТЬприводиткуменьшениюактивностиавведениеРгзаисключениемобразцаЬаорРголСоОзицериякеёувеличению

 ПроведёнанализимеющихсялитературныхданныхобокисленииметананаперовскитоподобныхсоединенияхкоторыйпозволилвыбратьконстантускоростиреакциивкачествевеличиныколичественнохарактеризующейактивностькатализаторовиинвариантнойпоотношениюкусловиямпроведенияэкспериментаНаоснованииэтогобыловыполненосравнениекаталитическихсвойствкобальтитовлантанаисследованныхвразличныхлабораторияхиустановленочтопоудельнойактивностиобразцыполученныеметодомзначительнопревосходятматериалысинтезированныедругимиметодами

 ИзученатермическаястабильностьсинтезированныхкобальтитовлантанаПоказаночтообразцысохраняютпервоначальныйвысокийуровеньактивностипослечасовресурсныхиспытанийоднакопослетермическойобработкипри°СнаблюдалосьснижениеихактивностизасчётэффектаспеканияМасштабуменьшениязависелотприродыиконцентрациизамещающихлантанионов

ТремяразличнымиспособамиибылиполученынедопированныйтитанатстронцияиобразецснымзамещениемстронциянасереброУстановленочтоподобноезамещениеприводиткрезкомуувеличениюудельнойкаталитическойактивностииснижениюэнергииактивациипроцессаокислениясодокДжмольчтообусловленовлияниемионовнакаталитическиецентрыНайденотакжечтодопированиетитанатастронциясеребромприводиткувеличениюустойчивостикспеканиюобразцовпривысокихтемпературахчтосвязаносприсутствиемвнихфазыметаллическогосеребра