

УДК 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR20180405

## Влияние условий предварительной механохимической обработки реакционной смеси на свойства катализаторов на основе $\text{Sr}_2\text{TiO}_4^*$

Ю. А. ИВАНОВА<sup>1</sup>, Е. Ф. СУТОРМИНА<sup>1</sup>, А. В. НАРТОВА<sup>1,2</sup>, Л. А. ИСУПОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: ivanova@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск (Россия)

(Поступила 25.07.18; после доработки 30.07.18)

### Аннотация

Исследовано влияние условий механохимической активации (исходные компоненты и время активации) на фазовый и поверхностный состав, текстурные характеристики катализаторов на основе титанатов стронция со структурой слоистого перовскита и их активность в реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) при температурах 800–900 °C. Полученные катализаторы охарактеризованы методами РФА, ртутной порометрии, БЭТ, СЭМ, РФЭС. Подобраны условия получения однофазного хорошо окристаллизованного  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ : использование смеси  $\text{TiO}_2 + \text{SrCO}_3$  в качестве исходных компонентов, время активации 8 мин, прокаливание при 1100 °C в течение 4 ч. Показано, что катализаторы, полученные механохимическим методом, обладают большей активностью в реакции ОКМ (высокие степень конверсии метана и выход  $\text{C}_2$ -углеводородов) по сравнению с катализаторами, приготовленными методом соосаждения.

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные оксиды, механохимический метод синтеза, окислительная конденсация метана

### ВВЕДЕНИЕ

Слоистые перовскитоподобные оксиды обладают уникальными физико-химическими свойствами (высокотемпературная сверхпроводимость, высокая ионная проводимость, высокое магнетосопротивление, каталитическая и фотокаталитическая активность) [1]. Их структура представляет собой чередование слоев перовскита и оксида металла с куби-

ческой решеткой типа  $\text{NaCl}$ , что позволяет в широких пределах варьировать состав подобных соединений и тем самым влиять на их физические свойства, электронное строение и катализическую активность.

Недавно было показано, что титанаты стронция со структурой слоистого перовскита  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  могут выступать катализаторами окислительной конденсации метана (ОКМ) [2], обеспечивая при 850–900 °C выход этана и этилена в 12–14 % при степени конверсии метана ~20 % и селективности по  $\text{C}_2$ -углеводородам 60–68 %. Данная реакция имеет большое практическое значение, поскольку позволяет напрямую из природного газа синтезировать

\* По материалам V Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2018 г., Новосибирск, Россия

этилен – одно из самых востребованных соединений в химической промышленности [3].

Традиционно  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  получают методом высокотемпературного твердофазного синтеза, который включает приготовление стехиометрической смеси исходных оксидов и последующий отжиг при высоких температурах ( $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) на протяжении длительного времени (10–15 ч) [4]. Другие методы, такие как соосаждение, золь-осаждение, цитратный, отличаются многостадийностью, необходимостью использовать специально приготовленные растворы, а также возможным загрязнением продуктов синтеза [5]. Механохимическая активация (МА) исходных реагентов позволяет смягчить условия получения керамических материалов и влиять на их физико-химические свойства [6].

В данной работе исследовано влияние условий МА (различные исходные компоненты, длительность активации) на фазовый состав, текстуру, морфологию поверхности перовскитоподобных катализаторов состава  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и их активность в реакции ОКМ. Проведен сравнительный анализ свойств катализаторов, полученных механохимическим методом и методом соосаждения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза использовали  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{SrO}$ , полученный разложением  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч (все реагенты квалификации “х. ч.”). Активацию исходных реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении, проводили в планетарной мельнице АПФ-5 мощностью 0.37 кВт при частоте вращения планетарного диска  $850\text{ мин}^{-1}$  и ускорении  $40g$ . Отношение массы мелющих шаров к активируемой загрузке составляло 4 : 1, масса загрузки 30 г, время измельчения 4–8 мин. Все полученные образцы прокаливали при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Образцы, полученные из оксида или карбоната стронция после МА в течение 4 и 8 мин, далее обозначены как МО4/МО8 и МК4/МК8 соответственно.

Образец сравнения (ОС) получен методом соосаждения из совместного раствора  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  при стехиометрическом соотношении

катионов, в качестве осадителя использовали раствор 0.5 М  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Осаждение проводили при комнатной температуре до pH 9.5, затем осадок отфильтровывали, промывали до pH 7 и сушили в течение 10 ч при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и далее прокаливали при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч [5].

Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием дифрактометра Bruker D8 (Германия),  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ) при сканировании по точкам с интервалом  $0.05^\circ$  в диапазоне  $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ . Идентификация фазового состава проводилась с использованием картотеки JCPDS (версия PC PDF Win 2000).

Пористую структуру катализаторов определяли методом ртутной порометрии с помощью прибора Auto-Pore 9200, удельную поверхность образцов  $S_{\text{уд}}$  – по термодесорбции аргона.

РФЭ-спектры записаны на электронном спектрометре SPECS (Германия), оборудованном полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9, с использованием немонохроматизированного  $\text{MgK}_\alpha$ -излучения ( $h\nu = 1253.6\text{ эВ}$ ) при 200 Вт. Для корректной калибровки фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта (линия C1s с энергией связи 284.5 эВ). Поверхностные концентрации Ti, Sr, O рассчитаны по интенсивностям фотоэлектронных пиков с учетом атомных коэффициентов чувствительности. Разложение спектров проводилось с помощью программы XPS PEAK-4.1 с использованием функции Гаусс–Лоренса, вычитание фона – по методу Ширли.

Каталитическую активность в реакции ОКМ определяли с использованием установки проточного типа при атмосферном давлении и температуре  $750\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы представлены фракцией 0.25–0.5 мм, навеска катализатора 20 мг. Скорость подачи реакционной смеси ( $45\% \text{CH}_4 + 11\% \text{O}_2$  в азоте) 30 л/ч, что соответствует времени контакта 0.024 с. Анализ исходной реакционной смеси и продуктов реакции проводили с использованием газовых хроматографов ЛХМ-80 и “Цвет-500”, соединенных последовательно. Газ-носитель – гелий. Газы  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2$ -углеводороды разделяли на колонке с полимерным сорбентом HayeSep C (2 м × 3 мм), а  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  – на колонке с цеолитом 5A (3 м × 3 мм) при температурах 60 и  $90\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

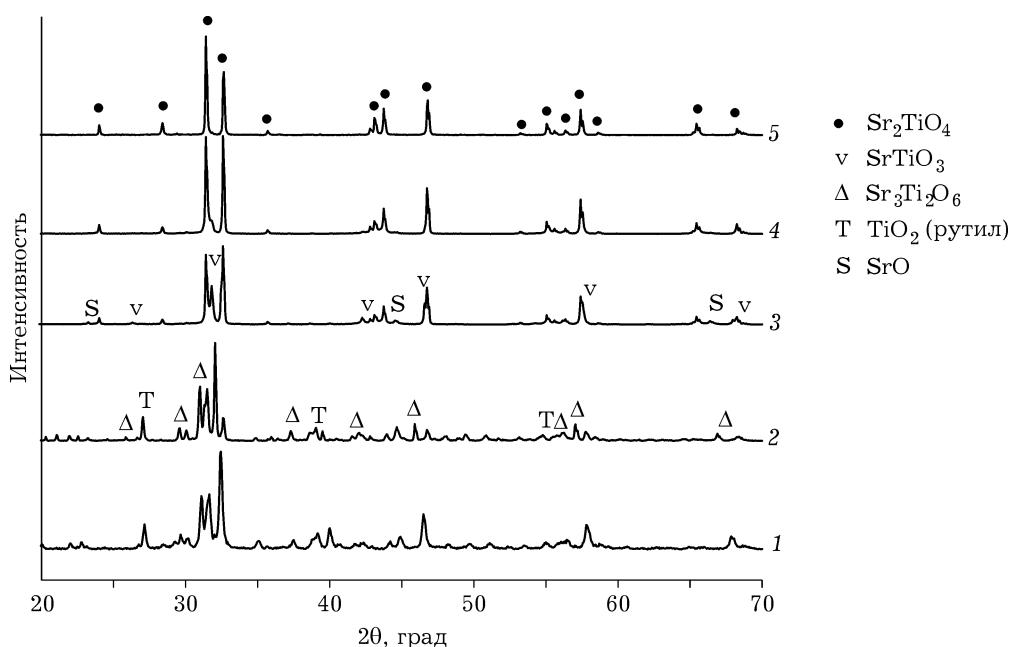


Рис. 1. Рентгенограммы образцов МО4 (1), МК4 (2), МО8 (3), МК8 (4), ОС (5) после прокаливания при 1100 °C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Фазовый состав

На рис. 1 представлены результаты РФА образцов при активации исходных компонен-

тов в течение 4 и 8 мин, а также образца сравнения (ОС), после прокаливания при 1100 °C. В табл. 1 приведены данные по фазовому составу, рассчитанные параметры кристаллической ячейки структуры  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и размеры областей когерентного рассеяния.

### ТАБЛИЦА 1

Фазовый состав, параметры кристаллической ячейки  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , размеры областей когерентного рассеяния (OKP), удельная поверхность  $S_{уд}$ , общий объем  $V_{пор}$  и средний диаметр пор  $D_{пор}$  полученных образцов

Образец	Фазовый состав	Параметры ячейки, Å		OKP, Å	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{пор}, \text{мкм}$
		$a = b$	$c$				
МО4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ $\text{SrTiO}_3$ $\text{TiO}_2$ , $\text{SrO}$	н/о	н/о	—	2.3	0.23	0.11
МК4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ $\text{SrTiO}_3$ $\text{TiO}_2$ , $\text{SrO}$	н/о	н/о	—	1.6	0.27	0.76
МО8	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ $\text{SrTiO}_3$ Следы $\text{SrO}$	3.891(5)	12.500(0)	470	1.6	0.34	0.61
МК8	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	3.883(2)	12.566(9)	540	1.0	0.17	0.51
ОС	$\text{Sr}_2\text{TiO}_4$	3.888(6)	12.601(4)	550	0.8	0.11	0.86

Примечание. Н/о – не определяли.

Как показано ранее в [5], при использовании метода соосаждения после прокаливания образуется чистый  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  со структурой слоистого первовскита (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Образец хорошо окристаллизован, размер частиц составляет примерно 550 Å. Параметры решетки близки к литературным данным [7].

Согласно [8], фаза слоистого первовскита при смешении  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrCO}_3$  не образуется даже в ходе прокаливания при 1200 °C. После прокаливания образцов, полученных МА в течение 4 мин исходных смесей как с оксидом (образец МО4), так и с карбонатом стронция (образец МК4), на рентгенограммах наблюдаются линии, которые соответствуют формированию различных фаз Раддлесдена–Поппера ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), а также пики исходных компонентов ( $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrO}$ ) (см. рис. 1). Формирование многокомпонентной системы с преобладанием фазы слоистого первовскита также отмечалось в [2] при активации смеси  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrCO}_3$  в течение 3 мин. По-видимому, для образования однофазного оксида необходимо более длительное или интенсивное воздействие на исходные компоненты, как показано в [8]: однофазный  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  формировался после прокаливания смеси  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrCO}_3$ , активированной в планетарной мель-

нице в течение 110 ч (Fritsch Pulverisette 7, частота вращения планетарного диска 400 мин<sup>-1</sup>, отношение массы мелющих шаров к активируемой загрузке 10 : 1).

Действительно, при увеличении времени активации исходных компонентов до 8 мин снижается содержание примесных фаз. Однако образец, полученный активацией смеси  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SrO}$  (МО8), остается неоднодоменным и состоит из смеси фаз  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и  $\text{SrTiO}_3$ , тогда как в случае карбоната стронция (образец МК8) формируется практически однофазный  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Наблюдаемые расхождения в параметрах решетки образцов МО8/МК8 и образца, полученного методом соосаждения, могут быть обусловлены наличием различного рода неоднородностей.

#### Текстурные характеристики

В табл. 1 представлены данные по удельной поверхности, общему объему и среднему диаметру пор образцов. Видно, что образцы, полученные прокаливанием исходных компонентов после МА в течение 4 мин, характеризуются более высокой удельной поверхностью (1.6–2.3 м<sup>2</sup>/г), вероятно, за счет неоднодомного состава, особенно при использовании оксида стронция в качестве исходного компонента. С увеличением времени МА формиру-

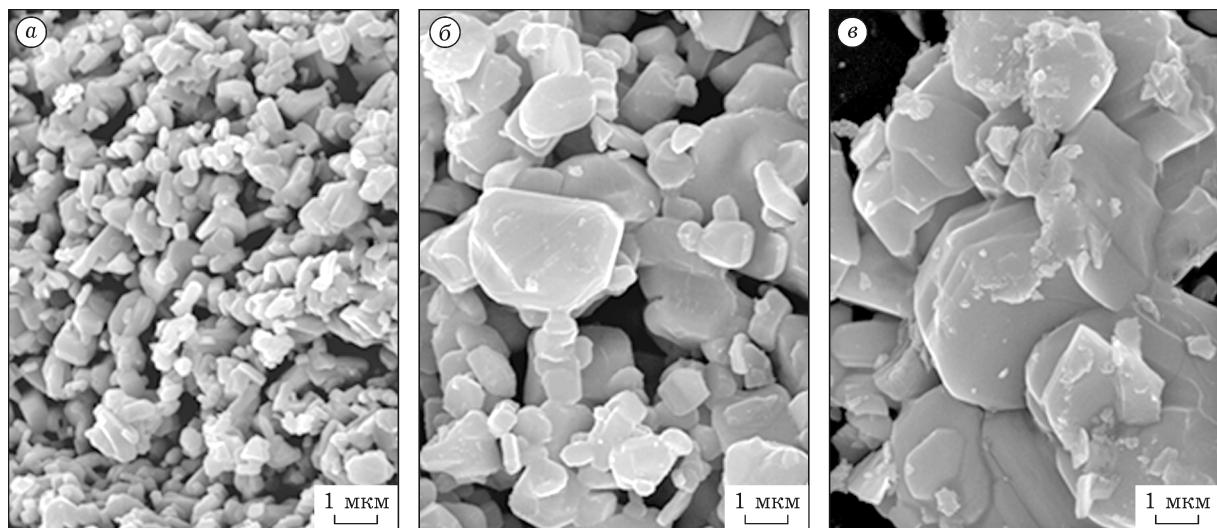


Рис. 2. Данные СЭМ для приготовленных образцов  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  МК8 (а), МО8 (б) и образца сравнения (с).

ются практически однофазные образцы титаната стронция, удельная поверхность снижается до  $1.0\text{--}1.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для однофазного  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , полученного методом соосаждения,  $S_{\text{уд}} = 0.8 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На рис. 2 представлены данные СЭМ для  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  различного приготовления: после МА в течение 8 мин (МО8 и МК8) и ОС. Видно, что образец, полученный из оксида стронция, представляет собой частицы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  неправильной формы с размером 0.5–1.0 мкм, соединенные в более крупные агломераты. Не исключено также присутствие отдельных, более мелких частиц титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$ . При использовании в качестве исходного компонента карбоната стронция формируются более крупные частицы округлой формы с размером до 3 мкм. Для образца ОС также характерны аналогичные хорошо спеченные частицы округлой формы со средним размером более 5 мкм. Следует отметить, что размеры кристаллитов  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ , определенные методом РФА, значительно меньше по сравнению с результатами СЭМ, а это свидетельствует о микроблочной структуре частиц, наблюдавшихся методом СЭМ.

По-видимому, эти частицы непористые, поскольку средний размер пор для разных образцов составляет 0.11–0.86 мкм и сопоставим с размерами частиц (см. табл. 1). Таким образом, структура образцов определяется наличием пор между частицами размером до 3 мкм, а удельная поверхность образцов – геометрической поверхностью этих частиц. С этим связана более высокая по сравнению с МК удельная поверхность образцов МО, размеры частиц которых меньше в несколько раз.

### Поверхностный состав

Для исследования поверхностного состава полученных образцов использовали метод РФЭС. В фотоэлектронных спектрах линии  $\text{Ti } 3p$  присутствует симметричный пик с энергией связи 457.4–457.5 эВ, который соответствует  $\text{Ti}^{4+}$  в перовските. В спектре линии  $\text{Sr } 3d_{5/2}$  наблюдаются два пика стронция, соответствующие  $\text{Sr}^{2+}$  в составе оксида (132.2–132.3 эВ) и перовскита (132.7–132.8 эВ) [9]. Близкое положение этих пиков затрудняет определение стронция, находящегося в различных состояниях. В фотоэлектронных спектрах  $\text{O } 1s$  исследуемых образцов присутствуют три перекрывающихся пика с энергиями связи 528.5–528.8, 530.6–531.2 и 533.0–533.6 эВ. Первый и второй пик соответствует  $\text{O}^{2-}$  в структуре перовскита ( $\text{O}_{\text{пер}}$ ) или оксида стронция ( $\text{O}_{\text{ок}}$ ) соответственно. Третий пик можно отнести к кислороду в составе поверхностных гидроксидов [10].

На основании данных РФЭС рассчитаны поверхностные концентрации ионов титана, стронция, разных форм кислорода и также их соотношения (табл. 2). Видно, что на поверхности образца, полученного методом соосаждения, соотношение  $\text{Sr}/\text{Ti}$  значительно выше стехиометрического значения для слоистого перовскита  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ . Вероятно, его поверхность обогащена соединениями стронция, что обусловлено методом приготовления [5]. Для образцов, полученных МА, соотношение  $\text{Sr}/\text{Ti} \sim 2$ , что указывает на более равномерное распределение слоев перовскита  $\text{SrTiO}_3$  и оксида стронция на поверхности. Однако со-

ТАБЛИЦА 2

Данные РФЭС и активность образцов (степень конверсии метана, селективность и выход  $\text{C}_2$ -углеводородов) в реакции ОКМ при 900 °C

Образец	Данные РФЭС				Активность в реакции ОКМ				
	$\text{O}_{\text{ок}}/\text{Ti}$	$\text{O}_{\text{пер}}/\text{Ti}$	$\text{O}_{\text{ок}}/\text{O}_{\text{пер}}$	$\text{Sr}/\text{Ti}$	$X(\text{CH}_4)$	$S(\text{C}_2), \%$	$Y(\text{C}_2), \%$	$\text{CO}/\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$
МО4	1.62	3.28	0.49	1.62	22.3	49.0	10.9	0.18	1.04
МК4	2.18	3.64	0.60	2.36	16.0	55.8	8.9	0.17	0.77
МО8	2.56	3.40	0.75	1.97	19.8	59.6	11.8	0.42	0.54
МК8	2.39	3.46	0.69	2.09	13.6	62.5	8.7	0.73	0.58
ОС	22.73	3.14	7.24	7.56	8.0	64.2	5.1	0.84	1.90

отношение  $O_{ок}/O_{пер} < 1$ , т. е. в структуре преобладают слои перовскита, особенно в случае образцов, полученных при 4 мин МА.

### Катализическая активность

В табл. 2 представлены данные по активности полученных катализаторов в реакции ОКМ: степень превращения метана, селективность и выход  $C_2$ -углеводородов (этана и этилена), а также соотношения между продуктами реакции при температуре в слое катализатора 900 °С. Наибольшую конверсию метана демонстрируют образцы МО4 и МО8, которые характеризуются большой удельной поверхностью и наличием  $SrTiO_3$  на поверхности (по данным РФЭС). Полученный методом соосаждения (ОС) однофазный образец с низкой удельной поверхностью, обогащенной оксидом стронция, отличается минимальной конверсией метана.

Многофазные образцы, как следует из полученных данных, обладают более низкой селективностью по  $C_2$ -углеводородам, что может быть связано с наличием на межфазных границах слабосвязанного кислорода, который способствует протеканию реакции полного окисления метана [11]. Это подтверждает и существенное преобладание  $CO_2$  в продуктах реакции на катализаторах МО4 и МК4. Наибольшая селективность по  $C_2$ -углеводородам наблюдается для однофазных образцов МК8 и ОС, однако различия в поверхностном составе данных катализаторов влияют на соотношение продуктов реакции: лучшую селективность по этилену показывает катализатор, полученный МА. Максимальный выход  $C_2$ -углеводородов составил 10–12 % для катализаторов, приготовленных МА из смеси  $TiO_2$  и  $SrO$ , поверхность которых обеднена стронцием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе механохимическим методом с использованием различных исходных компонентов ( $TiO_2$  и  $SrO$  или  $SrCO_3$ ) и различного времени их активации (4 или 8 мин) в планетарной мельнице получены катализаторы на ос-

нове титаната стронция со структурой слоистого перовскита  $Sr_2TiO_4$ . Показано, что непродолжительная активация исходных компонентов после термообработки при 1100 °С приводит к формированию многофазной системы, которая характеризуется наличием мелких частиц, высокой удельной поверхностью и высокой степенью конверсии метана с преимущественным образованием  $CO_2$ . Установлено, что с увеличением времени активации образуется практически однофазный  $Sr_2TiO_4$  с более крупными частицами, низкой удельной поверхностью и более высокой селективностью по  $C_2$ -углеводородам в реакции ОКМ. При этом в качестве исходного реагента вместо оксида стронция предпочтительно использовать карбонат. Исследование методами РФА и РФЭС образцов  $Sr_2TiO_4$ , полученных механохимическим методом и методом соосаждения, выявило существенные различия в их фазовом и поверхностном составах. Установлено, что механохимический метод, имея ряд преимуществ (простота, надежность, отсутствие вредных сливов), позволяет получать катализатор, обеспечивающий почти вдвое больший выход  $C_2$ -углеводородов в реакции ОКМ по сравнению с полученным методом соосаждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №ААА-А17-117041710090-3).

Авторы статьи приносят искреннюю благодарность Н. А. Рудиной за исследование образцов методом СЭМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Зверева И. А., Скоробогатов Г. А. Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды: структура, синтез, свойства, применения. СПб: ВВМ, 2009. 224 с.
- 2 Ivanov D. V., Isupova L. A., Gerasimov E. Yu., Dovlitova L. S., Glazneva T. S., Prosvirin I. P. // Appl. Catal. A: General. 2014. Vol. 485. P. 10–19.
- 3 Galadima A., Muraza O. // J. Ind. Engin. Chem. 2016. Vol. 37. P. 1–13.
- 4 Meneskhou W., Schreiner H-J., Moss R., Hardtl K. H., Ivers-Tiffée E. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 604. P. 305–310.
- 5 Иванова Ю. А., Петров Р. В., Решетников С. И., Исупова Л. А. // Вестн. Том. гос. ун-та. Сер. Химия. 2017. № 8. С. 38–48.
- 6 Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
- 7 Miwa K., Kagomiya I., Ohsato H., Sakai H., Maeda Y. // J. Europ. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27, No. 13–15. P. 4287.

- 8 Berbenni V., Marini A., Bruni G. // *J. Alloy Compd.* 2001. Vol. 329. P. 230–238.
- 9 Zuo X. H., Deng X. Y., Chen Y., Ruan M., Li W., Liu B., Qu Y., Xu B. // *Mater. Lett.* 2010. Vol. 64. P. 1150–1153.
- 10 Dupin J. C., Gonbeau D., Vinatier P., Levasseur A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 1319–1324.
- 11 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М: Наука, 1998. С. 361.

