УДК 544.169+544.478.13

**СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРТОХРОМИТА ИТТРИЯ ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛИТИЯ**

Чигрин П.Г., Гниденко А.А.

ХФИЦ ДВО РАН, г. Хабаровск

E-mail: pal\_chig@mail.ru

*В настоящей работе методом ППСК проведен синтез ортохромита иттрия, в котором 10% атомов иттрия изоморфно замещено на атомы лития. Замещение в структуре перовскита не приводит к изменению кристаллической решетки. Определена кислородная нестехиометрия полученного сложного оксида. Полученное значение нестехиометрии указывает на наличие в структуре синтезированного Y0,9Li0,1CrO3+δ  2 междоузельных атомов кислорода и 3 вакансий на 8 элементарных ячеек. Показано, что исследуемый сложный оксид является более эффективным катализатором горения сажистого углерода, по сравнению с недопированным YCrO3.*

Методом пиролиза полимерно-солевых композиций [1] получен сложный оксид со структурой перовскита общей формулы Y0,9Li0,1CrO3+δ, в котором 10% иттрия замещены на литий. По данным РФА (Рис. 1а), структура полученного ортохромита полностью соответствует кристаллической решетке YCrO3 (JCPDS: 25-1078). Результаты иодометрического титрования показали значение кислородной нестехиометрии, расчитанное из условия электронейтральности кристалла, равным δ=-0,034, что соответствует доле четырехвалентного хрома в структуре допированного перовскита порядка 13%. Полученные данные позволяют оценить количество дефектов в кристаллической структуре полученного сложного оксида: в 8 элементарных ячейках присутствует 2 междоузельных атома кислорода и 3 кислородные вакансии. В свою очередь недопированный перовскит YCrO3, при нестехиометрии δ=0,056, имеет в структуре такое же количество междоузельных атомов кислорода, при отсутствии вакансий.

Рис. 1 а) РФА спектры ситезированных образцов; б) ДТА кривые горения углерода в присутствии Y0,9Li0,1CrO3+δ(сплошн.) и YCrO3 (пункт.)

Ранее нами было показано, что каталитическое горение углерода на перовскитах не сопряжено с восстановлением углеродом поверхности сложного оксида, а основной вклад в каталитический процесс вносит миграция кислородных дефектов на поверхность перовскита и их взаимодействие с кислородом воздуха [2]. Кроме того, методом квантово-механического моделирования с помощью теории функционала плотности была проведена оценка энергии образования различных дефектов в структуре YCrO3 [3]. Показано, что образование вакансий существенно менее энергетически выгодный процесс, чем формирование междоузельных атомов кислорода. Таким образом, наличие существенно менее стабильных вакансий в структуре Y0,9Li0,1CrO3+δ, должно привести к повышению каталитической активности данного перовскита, по сравнению с недопированным YCrO3. Для подтверждения данного предположения было проведено исследование каталитической активности исследуемого перовскита в сравнении с недопированным ортохромитом иттрия (Рис. 1б). Процесс каталитического горения углерода в присутствии Y0,9Li0,1CrO3+δ лежит в диапазоне 270 — 530 °С с точкой максимума при 461 °С, что почти на 100 °С ниже температуры максимума ДТА кривой для недопированного ортохромита. Данный факт полностью подтверждает предположение о более высокой каталитической активности фазы Y0,9Li0,1CrO3+δ по сравнению с YCrO3.

В настоящей работе методом ППСК проведен синтез ортохромита иттрия, в котором 10% атомов иттрия изоморфно замещено на атомы лития. Замещение в структуре перовскита не приводит к изменению кристаллической решетки. Определена кислородная нестехиометрия полученного сложного оксида. Полученное значение нестехиометрии указывает на наличие в структуре синтезированного Y0,9Li0,1CrO3+δ 2 междоузельных атомов кислорода и 3 вакансий на 8 элементарных ячеек. Показано, что исследуемый сложный оксид является более эффективным катализатором горения сажистого углерода, по сравнению с недопированным YCrO3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chigrin, P. G. Catalytic Properties of Zinc Manganites for Carbon Oxidation / P. G. Chigrin, E. A. Kirichenko // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54, No. 11. – P. 1131-1135. – DOI 10.1134/S0020168518110043.

2. Kirichenko, E. A. Synthesis of YFeO3-δ and LaFeO3-δ perovskites with high catalytic activity in carbon oxidation reactions / E. A. Kirichenko, P. G. Chigrin, A. A. Gnidenko // Solid State Phenomena. – 2021. – Vol. 316. – P. 105-109.

3. Gnidenko, A. Modeling of the oxygen defect formation in YCrO3 / A. Gnidenko, P. Chigrin // International Journal of Quantum Chemistry. – 2024. – Vol. 124, No. 1. – DOI 10.1002/qua.27311.