На правах рукописи

Якубович Екатерина Вячеславовна

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2005

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук и на Химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: доктор химических наук **Кецко Валерий Александрович**

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор **Олейников Николай Николаевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Евдокимов Анатолий Аркадьевич**

доктор химических наук **Каргин Юрий Федорович**

Ведущая организация: **Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН**

Защита диссертации состоится ***14 июня 2005 г.*** в ***11 часов*** на заседании диссертационного совета К 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан **« 13 » мая 2005 г.**

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент Л.И. Очертянова

2006-4
4485

2134961

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время аниондефицитные перовскиты типа $Ln_{1-x}Me_xBO_{3-\delta}$ (где Ln - редкоземельный элемент, Me - щелочноземельный металл, B - переходный металл) привлекают к себе особое внимание как новые, перспективные материалы, которые могут быть использованы в качестве кислородпропроводящих керамических мембран в процессах конверсии природного углеводородного сырья [1, 2]. Высокая кислород-ионная проводимость в этих материалах может быть достигнута, прежде всего, в результате направленного создания в структуре кислородных вакансий, определяемых величиной кислородной нестехиометрии δ в формуле $Ln_{1-x}Me_xBO_{3-\delta}$. Однако, наличие в структуре определенной концентрации кислородных вакансий необходимое, но далеко не достаточное условие получения эффективных мембранных материалов. Аниондефицитные перовскиты будут обладать высокой кислородной проницаемостью при наличии как кислородной, так и электронной проводимости, которая достигается введением в структуру перовскита ионов *3d*-переходных металлов в различных степенях окисления. Кроме того, присутствие ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в разновалентном состоянии в А-подрешетке перовскита, наряду с наличием разновалентных ионов *3d*-переходных металлов в В-подрешетке, может придавать этим веществам улучшенные каталитические свойства [1,3].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что оптимальным сочетанием функциональных свойств (кислородная проводимость и каталитическая активность) в настоящее время характеризуются кобальтиты состава $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$, где $x \approx 0.4$ и $y \approx 0.2$ [1-3]. В тоже время практически отсутствуют работы, посвященные анализу возможности использования в качестве кислородпроводящих мембран оксидных аниондефицитных материалов, содержащих в А-подрешетке, помимо ионов лантана, ионы других РЗЭ. При этом практически не изучены процессы взаимодействия аниондефицитных перовскитов с продуктами конверсии углеводородов и с окружающей средой.

Цель работы: Синтез оксидных перовскитоподобных материалов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) и исследование их функциональных характеристик для направленного использования замещенных кобальтитов в процессах конверсии углеводородов.

Выбор твердых растворов указанного состава в качестве **объектов исследования** был обоснован, исходя из расчетов фактора толерантности для перовскитных материалов, на основании которых было установлено, что выбранные в работе аниондефицитные кобальтиты, содержащие в А-подрешетке ионы La, Pr, Nd, Sm, Eu, более устойчивы по сравнению с кобальтитами, содержащими в А-подрешетке ионы других редкоземельных элементов.

Научная новизна определяется следующими результатами исследований, которые выносятся на защиту:

1. Разработан модифицированный керамический метод получения однофазных образцов твердых растворов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm), позволяющий снизить температуру синтеза кобальтитов на 200°C, а

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 5 экз 361

его продолжительность сократить в 5-8 раз.

2. Впервые исследованы особенности микроструктурных изменений в процессе формирования газоплотной кислородпропроводящей керамики состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm, Eu) в интервале температур 1100-1200^{0}C.

3. Установлены характерные особенности процессов кислородного обмена в твердых растворах $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3\ \delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm). Обнаружена корреляция между кислородной подвижностью и величиной общей электропроводности материалов.

4. На примере модельной реакции каталитического разложения пероксида водорода в присутствии кобальтитов показано, что наиболее высокой активностью характеризуется твердый раствор $Pr_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, а в реакции каталитического окисления метилового спирта - $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm).

5. Впервые исследованы процессы низко- и высокотемпературной деградации как окисленных, так и закаленных от температур 700, 800 и 900°C кобальтитов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в атмосфере, содержащей H_2O и CO_2. Показано, что наиболее устойчивым является состав $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.

Практическая ценность работы обусловлена тем, что в работе:

1. Показана перспективность использования кобальтитов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm) в качестве мембранных материалов с оптимальными функциональными характеристиками для реализации различных процессов органического синтеза.

2. Предложенная в работе методика синтеза замещенных кобальтитов стронция может быть использована для создания широкого класса оксидных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

На защиту выносится:

1. Результаты синтеза твердых растворов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm, Eu) и анализ процессов спекания кобальтитов для создания на их основе газоплотных кислородпроницаемых мембранных материалов.

2. Результаты исследования процессов кислородного обмена, проводимости, каталитической активности исследуемых кобальтитов, а также их взаимодействия с продуктами конверсии углеводородов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: Международная конференция «Ломоносов-2001, 2003, 2004» (Москва), Всероссийская конференция по физико-химическим процессам в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН» (Воронеж, 2002, 2004), International Congress «Membranes and Membrane Processes» (Франция, Тулуза, 2002), 4th European Congress of Chemical Engineering «Chemical Engineering, a Tool for Progress» (Испания, Гранада, 2003), Conference of Solid State Chemistry - 2004 (Чехия, Прага, 2004), 30-я Всероссийская конференция «Мембранная электрохимия, ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2004), конкурс научных работ ИОНХ РАН (2004).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 16 работах, в том числе 7 статьях в научных журналах и 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа выполнена в Лаборатории энергоемких веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и в Лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова при частичной поддержке РФФИ (проект № 02-03-33270-а), Правительства г. Москвы (проект № 1.1.130) и комплексной программы РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе" (ЦБ 2-14).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 142 наименований. Диссертация выполнена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 61 рисунком и 17 таблицами.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение.

Обоснованы актуальность работы и выбор объектов, сформулированы цели и задачи исследования.

2. Обзор литературы.

Проанализированы существующие методы синтеза перовскитных и перовскитоподобных оксидных материалов. Рассмотрены особенности их кристаллической структуры, а также причины и механизм образования дефектов, методы их направленного изменения. Особое внимание уделено сравнительному анализу зависимости процессов кислородного обмена в замещенных кобальтитах от их состава и структуры. Обзор литературы завершает постановка задачи, в которой описан выбор объектов исследования и основные направления работы.

3. Экспериментальная часть

Твердые растворы состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) были синтезированы модифицированным керамическим методом. В качестве исходных веществ в работе использовались кристаллогидраты нитратов $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; оксиды La_2O_3, Pr_6O_{11}, Eu_2O_3 и Co_3O_4, а также $SrCO_3$ и $Fe(HCOO)_3 \cdot xH_2O$ квалификации не ниже «ч.д.а.».

Для исходных веществ был проведен термогравиметрический анализ (ТГ) с целью установления содержания оксида металла в используемых реагентах. Далее приготовленную из исходных компонентов стехиометрическую смесь растворяли в разбавленной азотной кислоте. Таким образом, получали раствор, который впоследствии упаривали в фарфоровой чашке на газовой горелке при постоянном перемешивании. После прекращения выделения газа, твердый остаток прокаливали в тигле при 500^0C. Визуальный анализ позволил

остаток прокаливали в тигле при 500^0С. Визуальный анализ позволил установить, что разложение нитратов проходило без макроплавления шихты. Полученный прекурсор подвергали механоактивационному помолу в планетарной мельнице (фирма FRITSCH, Германия) в течение 30 минут с промежуточным отжигом при 850^oС (1 час).

Последующий синтез таблетированных образцов (∅=8 мм, m=0.3 г) проводили в муфельной печи (Накал и КПС -11, Россия) медленным нагревом (5°/мин) и выдержкой при 1000, 1100, 1150, 1175 и 1200°С (3 часа).

РФА поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М и камеры-монохроматора Гинье де-Вольфа. Для фазового анализа образцов использовали базу данных JCPDS-PDF2, а для расчета рентгенограмм, индицирования и уточнения параметров элементарных ячеек - пакет программ Powder-2 и WINXPOWER (совместно с Г.П. Муравьевой).

Относительную плотность образцов определяли исходя из массы и геометрических размеров таблеток до и после спекания:

$$\rho_{отн}=m/(a\cdot b\cdot c\cdot \rho_{рент})\times 100\%,$$

где m – масса образца в граммах, a, b, c – линейные размеры образца в сантиметрах, $\rho_{рент}$ - рентгенографическая плотность.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторах TGD 7000 (фирмы ULVAK SINKU-RIKO, Япония) и PYRIS Diamond TG-DTA (PerkinElmer) на воздухе, а также в атмосфере аргона в интервале температур 20-1000^oС в алундовых или платиновых тиглях. Масса исследуемой навески составляла 80-160 мг, диапазон изменения массы – величину порядка 2%, чувствительность метода – $5\cdot 10^{-3}$ мг.

Микроструктуру исследуемых образцов изучали с помощью электронного микроскопа JEOL JEM-2000FX(II) (Япония) и LEO SUPRA V50 (Германия). Для изучения распределения частиц по размеру в получаемых материалах использовали микрофотографии шлифованной поверхности материала ($t_{спекания}$ = 1100 и 1200^0С, 3 часа). Массив обработанных данных составлял порядка 1000 зерен для каждого состава. Микрофотографии керамических образцов были получены с увеличением до x50000 (совместно с А.В. Гаршевым).

Электропроводность замещенных кобальтитов исследовали в интервале температур 750-1050^oС 4-х контактным методом на постоянном токе, используя потенциостат Solartron SI 1287 (совместно с Н. В. Лысковым).

Распределение агрегатов частиц по размерам в порошкообразных образцах, используемых в каталитических экспериментах, анализировали методом динамического светорассеяния в водной среде с помощью лазерных анализаторов Fritsch Analysette-22 и Microtrac UPA-150.

Каталитическую активность кобальтитов исследовали на порошкообразных образцах двумя методами:

- по изменению скорости модельной реакции каталитического разложения пероксида водорода, протекающей с использованием замещенных кобальтитов РЗЭ в качестве катализатора. В процессе проведения эксперимента смешивали 10 мл 0.5 % раствора H_2O_2 с 0,1 г порошкообразного кобальтита и измеряли

- по изменению скорости каталитического окисления метанола в присутствии дисперсных кобальтитов. Исследование каталитической активности кобальтитов проводили в реакторе с барботажной подачей CH_3OH в токе воздуха. Анализ продуктов превращения проводили на хроматографе М-3700 с пламенно-ионизационным детектором с использованием программно-аппаратного комплекса ЭКОХРОМ (совместно с Е.В.Макшиной).

Исследования процессов деградации кобальтитов были проведены с использованием двух методик:

- pH-метрией водных растворов, содержащих таблетированные образцы состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Суть эксперимента заключалась в том, что образец (m = 0,1 г) помещался в стакан с дистиллированной водой (водный раствор перемешивался при помощи магнитной мешалки с постоянной скоростью), в котором находился измерительный электрод. Скорость реакции взаимодействия оксидов с водой определяли из анализа кинетических кривых $f(pH) = dpH/d\tau$.

- локальным рентгеноспектральным микроанализом продуктов после воздействия на кобальтиты углекислого газа и паров воды в трубчатой печи «NaberTherm» (Германия) при температуре 900°С. Скорость подачи углекислого газа, насыщенного парами воды составляла 40 мл/мин. Время обработки образцов - 1 - 6 часов (совместно с А.В. Гаршевым).

4. Основные результаты и их обсуждение.

4.1. Синтез и исследование процессов спекания твердых растворов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu).

Как следует из данных рентгенофазового анализа, однофазные образцы состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, где Ln = La, Pr, Nd, Sm были получены уже после отжига при температуре 1000°С в течение 3 часов (на рис. 1 в качестве примера представлены дифрактограммы образцов состава $Pr_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (б) и $Eu_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (в). полученные в данной работе при t = 1000 (3 часа) и 1200°С (6 часов) соответственно, а также дифрактограмма образца $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (а) [4], полученного при t = 1200°С (20 часов)).

Таким образом, использование предложенной методики (двукратный помол прекурсора в планетарной мельнице до и после отжига при 850°С) позволило снизить температуру синтеза на 150-200°С, а его продолжительность сократить до трех часов (вместо используемого ранее суточного отжига). Следовательно, механоактивация, используемая нами для получения кобальтитов, способствовала улучшению однородности смеси, ускорению и повышению глубины протекания гетерогенной реакции. В то же время синтезированный образец состава $Eu_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (рис.1 в) содержал небольшое количество примесной фазы даже после отжига при температуре 1200°С в течение 6 часов.

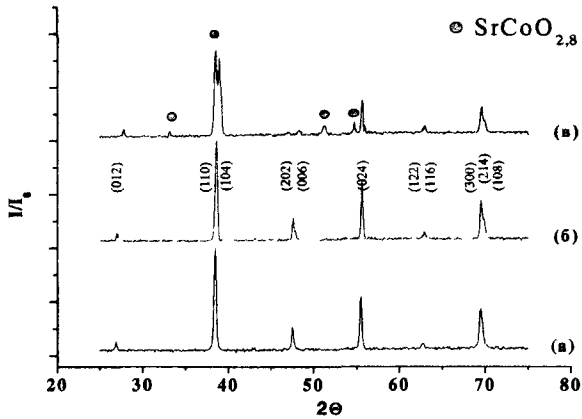

Рис 1. Дифрактограммы образца $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, полученного при 1200^0C (20 часа) (а) [4], и составов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ где Ln= Pr и Eu, полученных при 1000 (3 часа) и 1200^0C (6 часов) (б) и (в) соответственно.

В табл. 1 приведены параметры элементарных ячеек для однофазных твердых растворов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm), полученных медленным охлаждением от температуры их синтеза до комнатной температуры. Было обнаружено, что образцы твердого раствора $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ имеют тетрагональную элементарную ячейку, а кобальтиты состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm) – гексагональную.

Таблица 1.

Параметры элементарных ячеек для однофазных твердых растворов.

Состав	a, Å	c, Å
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ [4]	5,456 ± 0.002	13.185 ± 0.003
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCFO)	5.454 ± 0.002	13.181 ± 0.003
$Pr_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (PSCFO)	5.434 ± 0.002	13.183 ± 0.003
$Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (NSCFO)	5.419 ± 0.002	13.183 ± 0.003
$Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (SSCFO)	5.410 ± 0.002	13.186 ± 0.003

Как видно из табл.1, параметр кристаллической ячейки ***a*** монотонно уменьшается по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного элемента, входящего в структуру перовскита.

Процесс спекания керамических образцов был охарактеризован с точки зрения величин плотности, а также микроструктурных изменений, протекающих в кобальтитах при изменении температуры получения материала.

Плотность керамических образцов была измерена после их спекания при 1100 и 1200^{0}С в течение 3 часов (рис. 2).

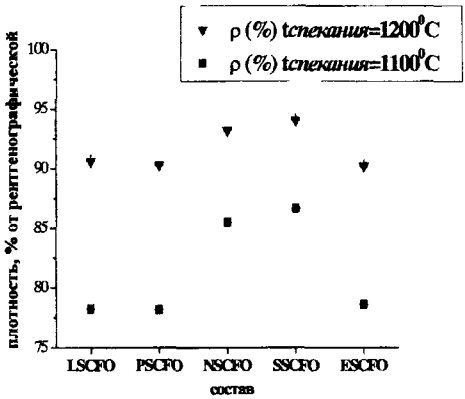

Рис 2. Плотности таблетированных образцов кобальтитов, спеченных при 1100 и 1200^{0}С.

Необходимо отметить, что относительная плотность сырых прессовок, полученных с использованием пластификатора (10 % - ный раствор поливинилового спирта), была не высока и составляла величину порядка ~ 55 %. По-видимому, это определило и достаточно невысокую относительную плотность образцов (~ 75-85 %) после их спекания при температуре 1100°С (рис. 2). В то же время, при температуре 1200°С усадка керамики протекала уже достаточно интенсивно и ее плотность достигала величин порядка 91 - 94 %.

Уплотнение материала, безусловно, связано с удалением пор (выходом их на поверхность керамики). На рис. 3 приведены результаты измерения пористости керамических образцов, полученных при температурах 1100 и 1200^{0}С.

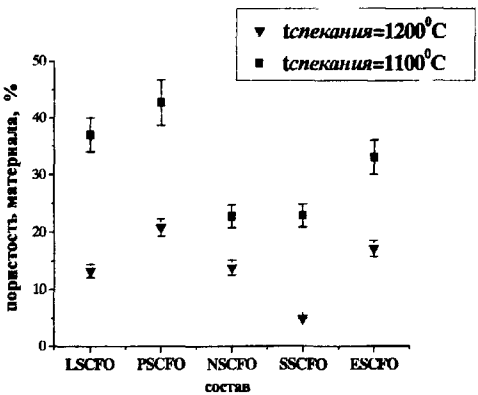

Рис. 3. Зависимость пористости образцов кобальтитов (%), спеченных при 1100 и 1200^{0}С.

Данные по изучению пористости керамических образцов коррелируют с результатами измерений их плотности. Наименьшей пористостью, и как следствие наиболее высокой плотностью, характеризуются кобальтиты составов $Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ и $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, спеченные при температуре 1200^{0}С. Формально эти величины удовлетворяет одному из важнейших условий создания газоплотной керамики для ее использования в качестве мембранных материалов. Вторым необходимым

условием функционирования мембранных материалов является однородность микроструктуры получаемой керамики.

Данные электронной микроскопии (рис 4) показывают, что микроструктура спеченной керамики слабо изменяется в интервале температур 1100 – 1150^{0}С.

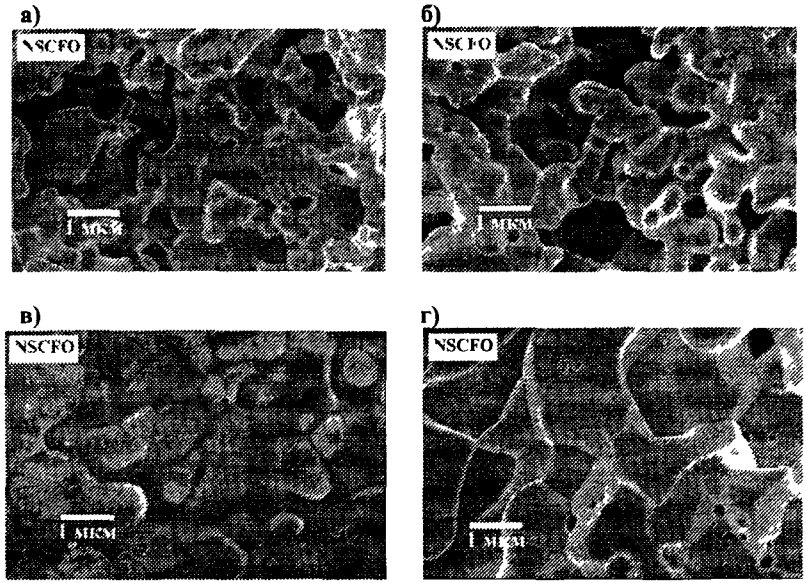

Рис. 4 Микрофотографии керамики состава $Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ спеченной при 1100 (а), 1150 (б), 1175 (в), 1200^{0}С (г) (3 часа).

В образцах, полученных в указанном температурном интервале, формируется идентичная, достаточно пористая микроструктура. При 1175^{0}С (рис 4 в) начинает формироваться плотная керамика с минимальной открытой пористостью. При этом поры располагаются преимущественно на границе зерен, однако поверхность формирующихся при этом кристаллитов весьма несовершенна. При увеличении температуры спекания до 1200^{0}С (рис 4 г) на микрофотографии наблюдается уже и достаточно высокое совершенство поверхности кристаллитов, причем это характерно для всех изученных в работе однофазных твердых растворов.

На рисунке 5 приведена типичная кривая распределения зерен по размерам, которая представляет собой распределение Гаусса

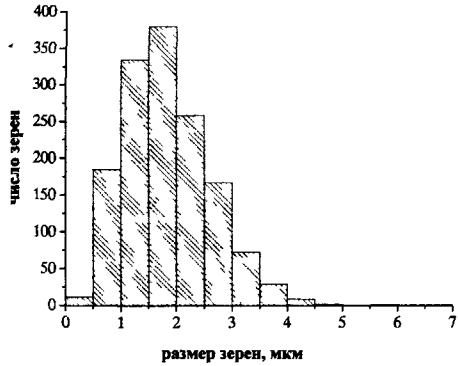

Рис. 5. Кривая распределения зерен по размерам в образце $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ спеченном при 1200°С в течение 3 часов.

Полученные зависимости размеров зерен от температуры и от состава материала приведены на рисунке 6.

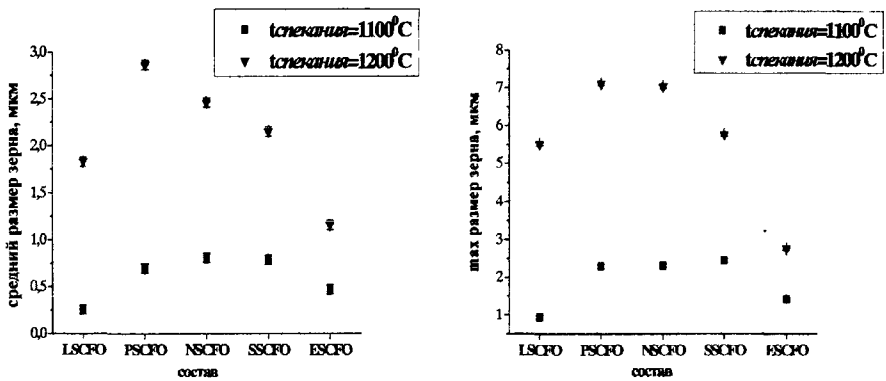

Рис. 6 Зависимости среднестатистического и максимального размера зерен от состава в керамических образцах, спеченных при 1100 и 1200°С (3 часа).

Среднестатистический размер зерен при температуре спекания 1100°С составляет 0,3 – 0,8 мкм и увеличивается до 1 - 3 мкм при повышении температуры до 1200°С. Можно предположить, что при температуре 1100°С процесс спекания исследованных кобальтитов (рис. 4-6) обусловлен ростом зерен по механизму, подобному первичной рекристаллизации [5]. При повышении температуры спекания рост зерен сопровождается перемещением пор вместе с границами зерна, то есть скорость движения пор, отвечающая за уплотнение будет не меньше, чем скорость движения границ зерен [5]. Движущей силой такого процесса является разность термодинамического

потенциала с двух сторон границы зерна, обусловленная их кривизной и обратно пропорциональная размеру растущего зерна. Когда часть зерен достигнет определенного размера, кривизна границ, а, следовательно, и движущая сила роста будет определяться уже кривизной границ контактирующих с ними зерен, которые имеют меньший размер, и, следовательно, скорость роста резко возрастет Начнется переход к режиму, когда границы «отрываются» от растворенной на них примеси и от пор, скорость их движения будет больше скорости движения пор, что в дальнейшем приведет к, так называемому, «аномальному» росту зерна Как видно из представленных величин максимального размера зерен (рис 6), описанный выше механизм, вероятнее всего, реализован в Pr- и Nd-содержащих образцах

Увеличение размера зерен с увеличением температуры синтеза замещенных кобальтитов стронция можно увидеть на микрофотографиях, полученных со шлифованной поверхности материала после термотравления (рис. 7)

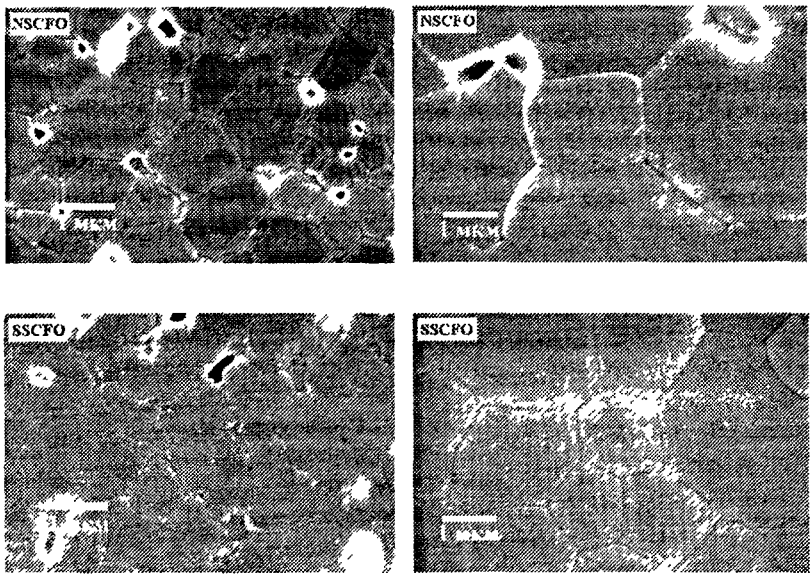

Рис 7. Микроструктура образцов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm) после спекания при 1100°C и 1200°C. Время спекания - 3 часа.

Исходя из результатов анализа изменения микроструктуры замещенных кобальтитов стронция от температуры их спекания, можно констатировать, что наименее пористой, наиболее плотной и однородной микроструктурой обладает керамический материал состава $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ В связи с этим можно

предположить, что он будет характеризоваться наиболее высокой устойчивостью к внешним воздействиям при циклических изменениях температуры и парциального давления кислорода по сравнению с кобальтитами, содержащими ионы La, Pr, Nd.

С целью изучения возможности получения плотных керамических материалов при температуре спекания менее 1200^{0}C было проведено компактирование порошкообразных прекурсоров при температуре 250°C и последующее спекание при 1100^{0}C. При этом было установлено, что изменение режима формования (переход от таблетирования порошкообразных образцов при комнатной температуре к их "теплому" компактированию) не привело к существенному уплотнению микроструктуры материала при $t_{спекания}$ = 1100°C в течение 3 часов (на рис. 8 в качестве примера представлены микрофотографии образца $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, компактированного при комнатной (а) и при температуре 250°C (б) с последующим спеканием при 1100^{0}C).

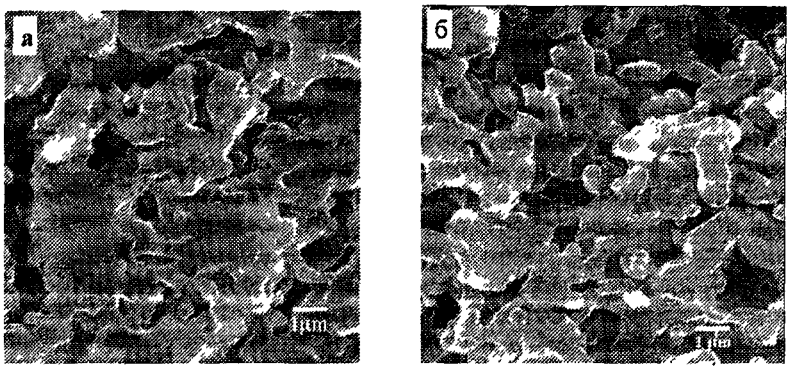

Рис. 8. Микрофотографии керамики состава $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, компактированных при комнатной (а) и при температуре 250°C (б) с последующим спеканием при 1100^{0}C (3 часа).

Относительная плотность керамики ($t_{спекания}$ = 1100°C, 3 часа) полученной при обычном и теплом прессовании была практически одинаковая и составляла ~ 75% от теоретической.

4.2. Кислородный обмен и проводимость в твердых растворах состава $Ln_{0,6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu).

Исследование процессов кислородного обмена в кобальтитах проводили на основе расчета кажущейся энергии активации E_a переноса кислорода в твердофазных оксидах фиксированного катионного состава по мере изменения в них содержания кислорода, определяемого из политермических данных ТГ, полученных при различных скоростях нагревания или охлаждения [1]

Методика расчета E_a была отработана нами при исследовании процессов кислородного обмена с кислородом газовой фазы в перовскитных твердых

растворах $Pr_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$. При этом было показано, что для купратов на основе празеодима E_a может быть определена лишь для процесса окисления закаленных твердых растворов. При исследовании процессов диссоциации окисленных образцов указанного состава экспериментальные величины потери массы $\Delta m = f(t)$ при различных скоростях политермического нагрева при одинаковых степенях превращения различались незначительно. Это свидетельствует о том, что в изучаемых системах процессы диссоциации не являются лимитирующими.

Анализ подвижности кислорода в кобальтитах состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Nd, Pr, Sm) [экспериментальные зависимости $\Delta m = f(t)$ получены на воздухе] позволяет утверждать, что E_a для указанных составов может быть определена лишь в интервале температур 870-970°С как для процессов диссоциации окисленных, так и окисления закаленных образцов. При температурах ниже 850°С кривые $\Delta m = f(t)$ при различных скоростях политермического нагрева при одинаковых степенях превращения практически совпадают (на рис. 9 в качестве примера приведены зависимости $\alpha = f(t)$ для состава $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$).

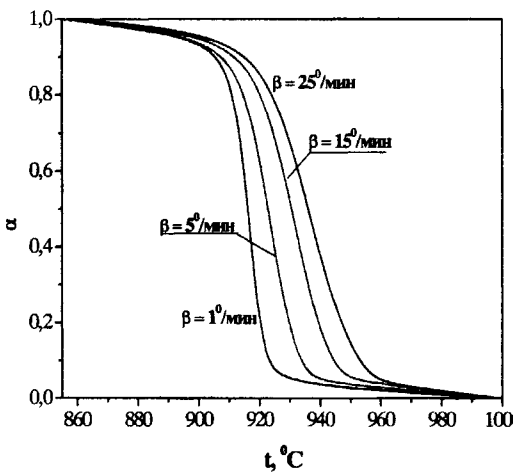

Рис. 9. Нормированные кривые потери массы $\alpha=f(t)$ в кинетическом эксперименте (скорости нагрева β = 25, 15, 5, 1 °/мин).

Совпадение кривых $\Delta m = f(t)$, полученных при различных скоростях политермического нагрева для одинаковых степеней превращения, свидетельствует о том, что до температуры 870°С процессы кислородного обмена в материалах состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = Pr, Nd, Sm) протекают с невысокой скоростью.

Следствие этого - невозможность количественной оценки величин E_a кислородного обмена до температуры 870°С с использованием применяемого в работе метода. В тоже время для состава $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ кривые $\Delta m = f(t)$ при различных скоростях политермического нагрева и одинаковых степенях превращения практически совпадают до температур 450°С.

Анализ зависимости скорости процесса диссоциации образцов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = Nd, Pr, Sm) от температуры при фиксированных α (на рис. 10 в качестве примера приведены зависимости $ln(d\alpha/d\tau) = f(1/T)$ для состава $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$) показывает, что наклон прямых $ln(d\alpha/d\tau) = f(1/T)$

монотонно изменяется с увеличением α.

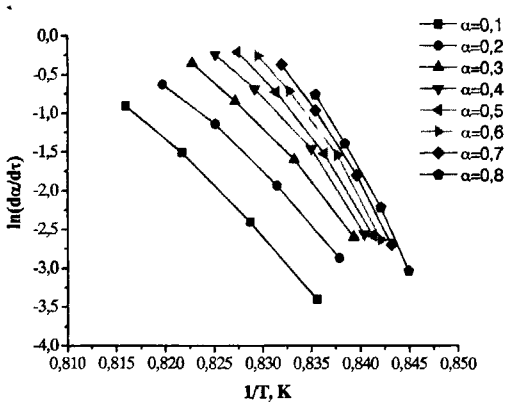

Рис 10 Зависимости скорости диссоциации твердого раствора $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ от температуры при фиксированных степенях превращения α

На рисунке 11 приведена зависимость E_a процесса диссоциации образцов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm) от степени превращения α (исследования выполнены на воздухе в интервале температур 850-960°С).

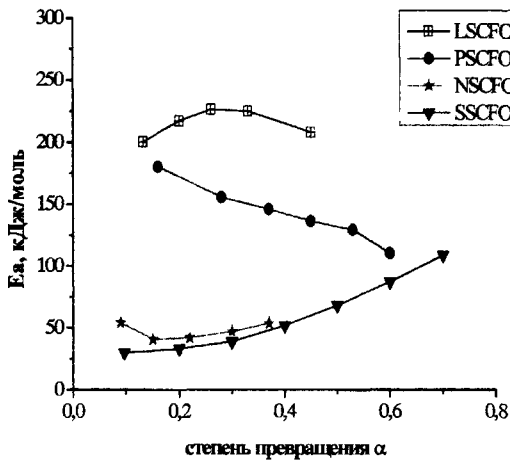

Рис. 11. Кривые зависимости величин кажущейся E_a переноса кислорода от степени превращения α для $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ где (Ln = La, Pr, Nd, Sm), рассчитанные для интервала температур 850-960°С

Наиболее высокой подвижностью кислорода характеризуются твердые растворы состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (где Ln = Nd, Sm) (рис. 11). По-видимому, это можно объяснить переходом при 850-950°С структуры кобальтитов из гексагональной в тетрагональную, характеризующуюся более высокой кислородной подвижностью, поскольку в такой структуре уже может происходить упорядочение кислородных вакансий вдоль одного из направлений <110>.

ТГ анализ образцов изученной серии, выполненный как на воздухе, так и в среде аргона, показал, что в отличие от состава

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, в котором скорость диссоциации равна скорости окисления, в образцах с Ln = Pr, Nd, Sm скорость окисления меньше скорости диссоциации.

Причина такого различного поведения твердых растворов замещения, очевидно, заключается в том, что лимитирующей стадией окисления материалов является процесс, который может быть представлен следующим квазихимическим уравнением:

$$\frac{1}{2} O_2 + 2e^{-} + V_o^{\cdot\cdot} \Leftrightarrow O_o^x$$

где: $V_o^{\cdot\cdot}$ - вакансия в кислородной подрешетке;

Приведенное квазихимическое уравнение свидетельствует о том, что прямую реакцию (взаимодействие кислорода газовой фазы, электронов и кислородных вакансий, т.е. процесс окисления), по-видимому, реализовать сложнее, чем обратную реакцию (удаление иона кислорода из кристаллической решетки оксида, т.е. процесс восстановления окисляемой оксидной фазы).

$$O_o^x + 2h^{\cdot} \Leftrightarrow \frac{1}{2} O_2 + V_o$$

Можно предположить, что различия в скоростях диссоциации и окисления образцов $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm), по сравнению с лантансодержащим кобальтитом в интервале температур 870-970°C, связаны с различиями в лимитирующей стадии процесса кислородного обмена: в лантансодержащем образце диссоциация и окисление лимитируются реакцией на границе раздела фаз и диффузией, тогда как для кобальтитов $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, где (Ln = Nd, Pr, Sm) лимитирующей стадией процесса кислородного обмена является только реакция на границе раздела фаз

Для получения дополнительной информации о функциональных характеристиках перовскитных материалов на основе замещенных кобальтитов были проведены измерения электронной проводимости (рис. 12) в интервале температур 750 - 1050°C на воздухе.

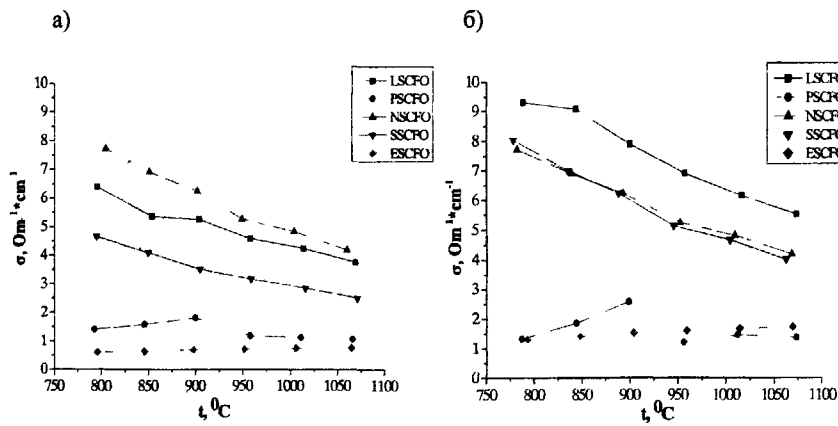

Рис 12 Зависимости величин электронной проводимости для твердых растворов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm и Eu), полученные для образцов, синтезированных при 1100 (а) и 1200°С (б)

Из полученных результатов видно, что наиболее высокими значениями проводимости характеризуются материалы $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm), причем с увеличением температуры величина σ падает, что свидетельствует о металлическом типе проводимости В празеодимсодержащем перовските при 850°С наблюдается излом, по-видимому, свидетельствующий о смене преимущественного вклада ионной на электронную составляющую проводимости в материалах. В образце $Eu_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ величина проводимости практически не изменяется по мере увеличения температуры (рис 12) Очевидно, что отличия в величинах проводимости могут быть связаны с зависимостью проводящих свойств от условий приготовления, состояния границ зерен и плотности материала.

4.3. Каталитическая активность твердых растворов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (где Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu).

В работе исследована каталитическая активность кобальтитов в процессах разложения пероксида водорода и окисления метилового спирта

Исследования микроморфологии образцов, осуществленные с использованием метода динамического светорассеяния показали (рис 13), что в результате помола в планетарной мельнице образуются частицы размерами 0,2 мкм - 4,0 мкм.

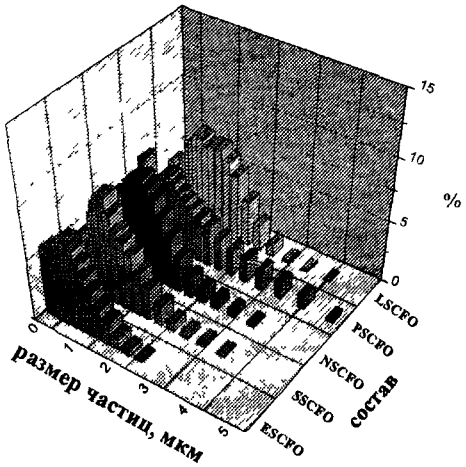

Рис 13 Изменение распределения частиц твердых растворов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm и Eu) по размеру после помола в планетарной мельнице в течение 30 минут

Анализ распределения показал, что полученные порошки

характеризуются достаточно однородным средним размером агрегатов (табл 2) в пределах 0,87-1,28 мкм Эффективная поверхность была оценена из геометрических размеров частиц исходя из рентгеновской плотности материала

Таблица 2

Средний размер частиц после помола в планетарной мельнице

Состав	Средний размер частиц, мкм	Эффективная поверхность, $м^2/г$
LSCFO	1,28±0,03	0,59±0 05
PSCFO	0,91±0,08	0,42±0 05
NSCFO	1,04±0,03	0,48±0 05
SSCFO	0,93± 0,06	0,42±0 05
ESCFO	0,87±0,05	0,41±0 05

На рисунке 14 приведены результаты исследования модельной реакции разложения пероксида водорода, катализируемой замещенными кобальтитами.

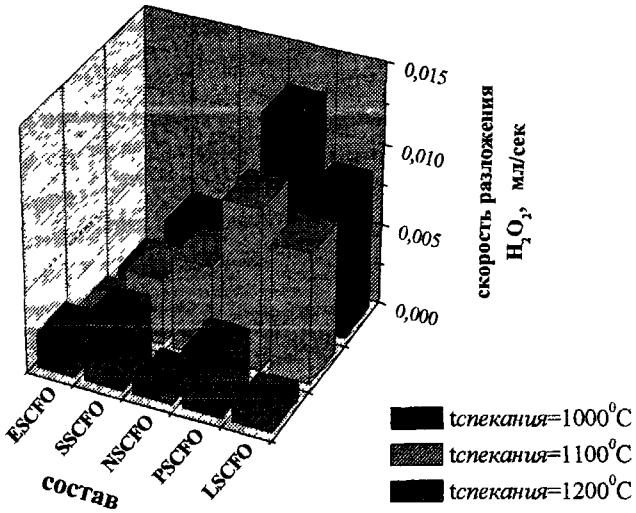

Рис 14. Зависимости скорости каталитического разложения пероксида водорода от состава кобальтитов.

Как видно из рисунка 14, наиболее высокая каталитическая активность среди Ln-содержащих оксидных материалов зафиксирована у твердого раствора $Pr_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, синтезированного при температуре 1000°C. Такое

поведение, по-видимому, связано с тем, что в Pr- содержащем образце может иметь место более высокая концентрация дефектных структур, которые являются активными центрами одноэлектронного переноса при каталитическом разложении H_2O_2.

Довольно высокая каталитическая активность перовскитов была зафиксирована при исследовании каталитического окисления метанола (рис. 15) Было обнаружено, что при увеличении температуры от 200 до 250°С общая конверсия метилового спирта в единичном цикле возрастает от 10 до 100 %

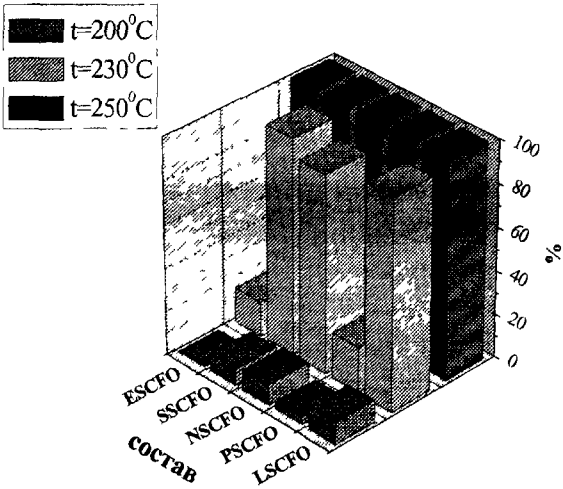

Рис. 15 Зависимости величины общей конверсии метилового спирта от состава кобальтита

Из рисунка15 видно, что при температурах от 200 до 250°С наиболее высокой каталитической активностью характеризуются образцы состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Nd, Sm) По-видимому, в интервале температур 200 - 250°С происходит существенное изменение поверхности материала, возрастание скорости переноса кислорода, а также, вероятно, возникновения *p*-типа электронной проводимости, а, как известно из литературы, перовскитоподобные материалы с преобладающим *p*-типом электронной проводимости проявляют более высокие каталитические свойства Однако высказанное предположение требует дальнейшей детальной проработки

4.4. Исследование процессов взаимодействия твердых растворов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu) с H_2O и CO_2.

Известно, что в процессе конверсии природного газа в различные продукты органического синтеза с использованием мембранных материалов на основе замещенных кобальтитов стронция в результате реакций может выделяться вода,

способная реагировать с поверхностью аниондефицитных перовскитов, приводя к ее разрушению [1].

$$2CH_4 + 2h^{\bullet} + O_o^x \rightarrow 2CH_3\cdot + H_2O + V_o^{\bullet\bullet}$$

В связи с этим в работе проведена серия экспериментов по изучению устойчивости кобальтитов методом *pH*-метрии водных растворов. Суть эксперимента заключалась в непрерывном измерении ***pH*** воды, контактирующей с таблетированными образцами (*ø* ~ 0,3 см, ***m*** ~ 0,1 г.). При этом, исследовались как образцы, спеченные при 1100°С и окисленные при медленном охлаждении вместе с печью, так и спеченные при 1100°С и закаленные от температур 700, 800 и 900°С. Экспериментально полученные зависимости ***pH=f(t)*** для керамики состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, где Ln= La, Pr, Nd, Sm и Eu представлены на рис. 16.

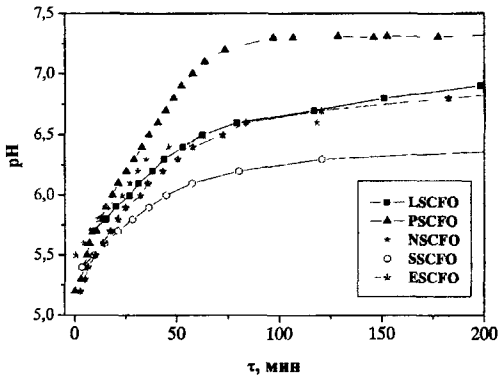

*Рис. 16. Экспериментальные зависимости **pH=f(t)** для процесса деградации керамики состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, где Ln= La, Pr, Nd, Sm и Eu, $t_{спекания}$ = 1100°С.*

Аппроксимация полученных зависимостей ***pH=f(t)*** позволила определить максимальные величины ***pH***, достигаемые растворами в ходе реакции деградации образцов (рис.17).

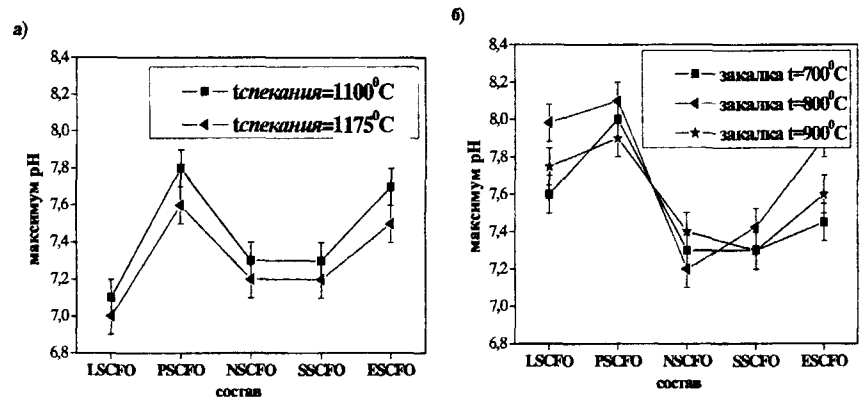

*Рис 17 Зависимости **pHmax=f(Ln)**, где Ln- редкоземельный элемент в составе замещенного кобальтита стронция $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ для окисленных (а) и для спеченных при t=1100°C и закаленных от температур 700, 800 и 900°C (б) образцов.*

Из рисунка 17 видно, что наибольшие изменения величин ***pH*** наблюдаются для систем с составами $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $Eu_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. В тоже время наиболее высокой устойчивостью в водных растворах характеризуются твердые растворы $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, где Ln = Nd, Sm. То, что замещенные кобальтиты, содержащие ионы Pr и Eu в А-подрешетке, являются менее устойчивыми к процессам деградации, связано непосредственно с более пористой керамической структурой образцов (рис. 3). Увеличение ***pH*** водного раствора, вероятнее всего, происходило за счет выщелачивания стронция из структуры, тем самым, приводя к деградации материала.

На рис. 18 представлены дифрактограммы образцов, синтезированных при 1100°C (а) и 1175°C (б) (3 часа), после их взаимодействия с водой. В качестве сравнения на рисунках I и II приведены дифрактограммы одного из однофазных образцов изученной серии после его спекания при 1100°C 3 часа (а).

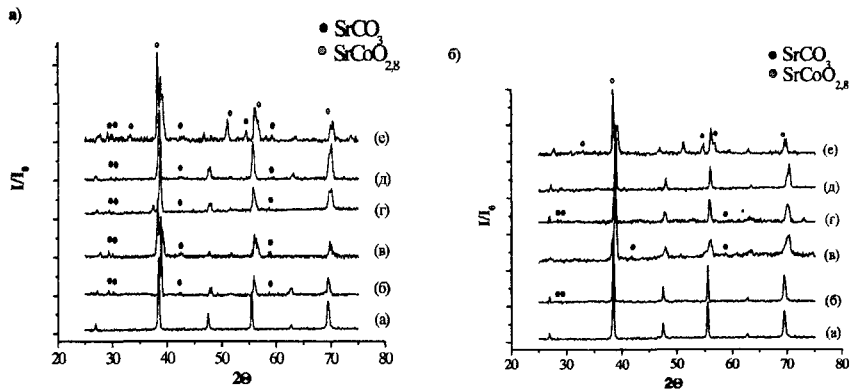

Рис. 18. Дифрактограммы образцов ($t_{спекания}$ = 1100°C (I) и 1175°C (II), 3 часа) составов $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ где Ln= La, Pr, Nd, Sm и Eu соответственно (б), (в), (г) и (д), (е) после обработки водой, а также дифрактограмма однофазного образца $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(а).

Из рисунка 18 видно, что после контакта с водой в кобальтитах зафиксировано появление $SrCO_3$. По-видимому, образование карбоната стронция связано с тем обстоятельством, что образовавшийся при гидролизе гидроксид стронция взаимодействует с атмосферой воздуха и переходит в $SrCO_3$. Причем интенсивность рефлексов карбоната стронция заметно выше для составов, отожженных при 1100°C. Это свидетельствует о том, что спеченная при 1175°C

керамика более устойчива в водных растворах по сравнению с керамикой, полученной при 1100°С (рис. 4)

Присутствие примесных фаз зафиксировано и после обработки материалов в потоке CO_2 и паров H_2O в трубчатой печи при температуре 900°С (рис 19).

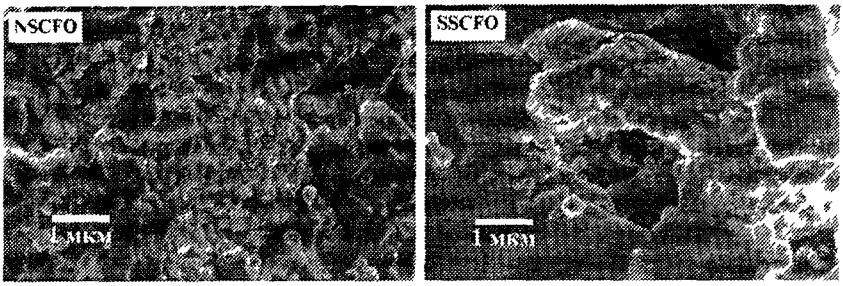

Рис 19 Микрофотографии керамики состава $Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ и $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (t = 1200°С, 6 часов) после обработки при t = 900°С (6 часов) в токе CO_2 (H_2O).

Из данных локального рентгеноспектрального микроанализа (рис 20, табл 3) видно, что после воздействия на материалы потока CO_2 и H_2O, на поверхности образцов появляются примесные фазы, причем их состав заметно изменяется по поверхности керамики.

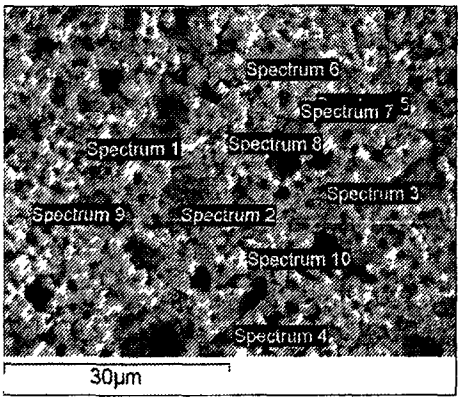

Рис 20 Локальный рентгеноспектральный микроанализ керамики состава $Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ($t_{спекания}$ =1200°С, 6 часов) после обработки CO_2 (H_2O) (t = 900°С, 6 часов)

Следует подчеркнуть, что приведенные выше результаты РФА (рис 18) подтверждаются данными локального рентгеноспектрального микроанализа (рис. 20 и табл. 3), показавшего неравномерное распределение содержания стронция по поверхности материала после обработки при 900°С в токе CO_2 и паров H_2O. Необходимо отметить, что, к сожалению, расшифровка рентгенограмм не позволила получить однозначных результатов о всех фазах,

образующихся в результате воздействия на кобальтиты CO_2 и паров H_2O, что, очевидно, связано с формированием в материалах сложной смеси продуктов взаимодействия на основе ионов Sr, Fe и Co.

Таблица 3.

Данные локального рентгеноспектрального микроанализа керамики ($t_{спекания}$ =1200^{0}C, 6 часов) состава $Nd_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ после обработки CO_2 (H_2O)(t = 900^{0}C, 6 часов)

СПЕКТР	Sr , % (исходный образец)	Sr, % (после эксперимента)
Спектр 1	7.71	1.17
Спектр 2	7.54	1.70
Спектр 3	7.72	5.85
Спектр 4	7.71	15.20
Спектр 5	7.48	1.44
Спектр 6	7.46	3.90
Спектр 7	7.56	6.43
Спектр 8	7.61	12.78
Спектр 9	7.68	13.64
Спектр 10	7.75	10.29

Таким образом, суммируя данные, полученные в работы, мы полагаем, что наиболее перспективным материалом среди исследованных кобальтитов для каталитической конверсии углеводородов является твердый раствор $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, легированный в А-подрешетке ионами La и Nd.

Выводы

1. Разработана методика получения однофазных образцов твердых растворов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm), позволяющая за счет двукратного механоактивационного помола прекурсора (до и после отжига при 850°C) снизить температуру синтеза на 200°C (до 1000°C), а его продолжительность до трех часов (вместо использованного ранее суточного отжига).

2. На основе анализа микроструктурных особенностей впервые проанализирован процесс спекания аниондефицитных кобальтитов. Показано, что при температуре спекания T=1200^{0}C плотность керамики достигает величины порядка 94 %. Наиболее плотной и однородной микроструктурой обладает керамический материал состава $Sm_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.

3. Обнаружено, что в интервале температур 850-950°C происходит значительное увеличение подвижности кислорода в материалах состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm), причем наиболее высокая подвижность кислорода зафиксирована для аниондефицитных перовскитов на основе самария и неодима.

4. Показано, что в интервале температур 750-1050°C наиболее высокими величинами электронной проводимости характеризуются кобальтиты

$Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm).

5. Для модельной реакции каталитического разложения пероксида водорода в присутствии твердых растворов $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm) установлено, что наиболее высокой каталитической активностью характеризуется состав, синтезированный при 1000°С, содержащий в А-подрешетке перовскита ионы празеодима.

6. Показано, что перовскиты состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Nd, Sm) обладают высокой каталитической активностью в процессах окисления метилового спирта в интервале температур 200 - 250°С.

7. Впервые проанализированы процессы низко- и высокотемпературной деградации (в атмосфере, содержащей H_2O и CO_2) как окисленных, так и закаленных от температур 700, 800 и 900°С кобальтитов состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln =La, Pr, Nd, Sm, Eu). Установлено, что наиболее высокой устойчивостью к внешним воздействиям характеризуются материалы, спеченные при 1200°С и содержащие в А-подрешетке перовскита ионы самария и неодима, а наиболее низкой - ионы празеодима.

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Якубович Е.В., Олейников Н.Н., Кецко В.А., Архангельский И.В. Особенности процессов кислородного обмена в твердых растворах замещения $Pr_{1+x}Ba_{2+x}Cu_3O_{6+z}$ // Доклады академии наук. 2002. Т. 386. № 10. С. 208-210.
2. Якубович Е.В., Олейников Н.Н.. Кецко В.А., Архангельский И.В. Кислородный обмен в твердых растворах замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 10. С. 1214-1218.
3. Ketsko V.A., Oleynikov N.N., Iakoubovitch E.V., Kruglyakov E.V. Features of processes of an oxygen exchange in solid solutions $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$ // Elsevier Sciences Desalination. 2002. V. 149. P. 357-360.
4. Олейников Н.Н., Якубович Е.В., Кецко В.А. Исследование особенностей механизма кислородного обмена между твердыми растворами замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ и газовой фазой // Журн. Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 301-304.
5. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Ильинский А.Л., Олейников Н.Н. Синтез перовскитоподобных фаз состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Pr, Sm,) // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С.1- 4.
6. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства твердых растворов состава $R_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, Sm,) // Вестник Воронежского государственного технического университета. Серия "Материаловедение". 2004. Выпуск 1.15. С. 3-6.
7. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства твердых растворов состава

$R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, Sm,) // Журн. Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 362-366.

8. Iakoubovitch E.V., Oleynikov N.N., Ketsko V.A., Archangel'skyi I.V. Thermodynamic and kinetic features of oxygen exchange in $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+z}$ Abstracts of Gordon Research Conference. Superconductivity. Oxford. UK. September 2001. P. 27.
9. Iakoubovitch E.V., Oleynikov N.N., Ketsko V.A., Krugljakov E.V., Lundin D.A. Features of processes of an exchange in firm solution of structure $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$. Abstracts of the International Congress on Membranes and Membrane Processes. Toulouse. France. July 2002. P. 95-97.
10. Iakoubovitch E.V., Oleynikov N.N., Ketsko V.A., «Synthesis and properties of oxygen permeation membrane materials $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy и Yb)» Abstracts of 4th European Congress in Chemical Engineering. Spain. Granada. September 2003.V. 7. P. 34.
11. Якубович Е.В. Синтез и свойства кислородопроводящих мембранных материалов $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy и Yb). Тезисы докладов международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-2003». 15-18 апреля 2003. Москва. С. 428.
12. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Новые материалы для кислородпроводящих мембран. Тезисы докладов 30-й Всероссийской конференции. Краснодар. 2004. С. 31.
13. Петрова О.С., Муравьева Г.П., Якубович Е.В., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Свойства материалов на основе замещенного кобальтита стронция состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd, Pr, Sm, Eu). Тезисы докладов Международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-2004» 17 апреля 2004г. Москва. С. 119.
14. Lyskov N., Iakoubovitch E., Petrova O., Oleynikov N.N., Ketsko V.A. «Synthesis and properties of perovskite materials $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu)». Abstracts of 4th Conference of Solid State Chemistry. Czech Republic. Prague. September 13-17. 2004. P. 103.
15. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Получение новых материалов для кислородпроводящих мембран. Тезисы докладов Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы-2004 год». Екатеринбург. 2004. С. 317.
16. Якубович Е.В., Петрова О.С., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Химическое конструирование новых материалов для кислородпроводящих мембран на основе кинетических методов исследования. Тезисы докладов II всероссийской конференции по Физико-химическим процессам в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН». Воронеж. 2004. С. 398-399.

Цитируемая литература

1. Oleynikov N.N., KetskoV.A. // Russian J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. Supplement 1. P. 1-21.
2. Maiya P.S., Balachndran U., Dusek J.T. et al. // J. Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 1-7.
3. Пальгуев С.Ф. // Журн. прикл. хим. 2000, т. 73. № 11. С. 1745-1757.
4. Tenelshof J.E., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // J. Solid State Ionics. 1996. V. 89. P. 81-92.
5 Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1984. 311 с.

Автор отдает дань памяти и глубокого уважения чл.-корр. РАН Николаю Николаевичу Олейникову за тот неоценимый вклад, который он внес при постановке работы и обсуждении результатов.

Автор признателен академику Н.Т.Кузнецову и академику Ю.Д.Третьякову за постоянное внимание и поддержку.

За помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждении результатов автор благодарит: Г.П.Муравьеву, Е.А. Гудилина, А.В. Гаршева, А.Г. Вересова, Н. В. Лыскова, Б.В.Романовского, Е В.Макшину, О.С.Петрову.

Принято к исполнению 11/05/2005
Исполнено 12/05/2005

Заказ № 846
Тираж. 120 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
www autoreferat ru

Р-9003

РНБ Русский фонд

2006-4
4485