

2 Xiaobo, Chen Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications / Chen Xiaobo, Samuel S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, Issue 7. – P. 2891–2959.

3 Mariotti, D. Plasma–Liquid Interactions at Atmospheric Pressure for Nanomaterials Synthesis and Surface Engineering / D. Mariotti, J. Patel, V. Svrcek, P. Maguire // Plasma Processes and Polymers. – 2012. – Vol. 9, Issue 11-12. – P. 1074–1085.

4 Patel, J. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry / J. Patel, L. Nemcova, P. Maguire, W. G. Graham, D. Mariotti // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24, Issue 24. – P. 1–11.

5 Vollath, D. Plasma synthesis of nanopowders / D. Vollath // J Nanopart Res. – 2008. – Vol. 10, Issue S1. – P. 39–57.

6 Richmonds, C. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations / C. Richmonds, R. Mohan Sankaran // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, Issue 13. – P. 385–388.

7 Пивоваров, А. А. Контактная неравновесная плазма как инструмент для обработки воды и водных растворов. Теория и практика / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, А. П. Тищенко, Н. В. Николенко, О. В. Сергеева, М. И. Воробьёва, С. В. Трещук // Рос. хим. ж. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2013. – Т. LVII, № 3-4. – С. 134–145.

8 Кравченко, А. В. Низкотемпературный электролиз: теория и практика / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пивоваров, В. П. Пустовойтенко. – Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. – 229 с.

УДК 538.911+621.78.011+548.75

С.В. Шевченко, Л.А. Башкиров, Г.С. Петров

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,
г. Минск, Республика Беларусь*

Кобальтиты ACoO_3 (А – редкоземельный или щелочно-земельный элемент) со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно, причем интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью, особыми магнитными свойствами, заметной электрохимической и каталитической активностью, сенсорными свойствами [1–5]. Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима и гадолиния в интервале температур 320–860 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник–металл, обусловленный переходом ионов кобальта Co^{3+} из низкоспинового состояния ($t^6_{2g}e^0_g$) в промежуточно- ($t^5_{2g}e^1_g$) и / или высокоспиновое ($t^4_{2g}e^2_g$) состояние [1–5]. Есть основания предполагать, что данные кобальтиты могут

образовывать непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$, где Ln' , Ln'' – La, Nd, Gd. Однако в литературе практически отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов РЗЭ, хотя физико-химические данные для них позволяют получать функциональные материалы с регулируемыми свойствами.

Целью настоящей работы является синтез, определение параметров кристаллической решетки, исследование термического расширения и ИК-спектров твердых растворов кобальтитов редкоземельных элементов $\text{Ln}'_{1-x}\text{Ln}''_x\text{CoO}_3$ (Ln – La, Nd, Gd, $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$).

Синтез твердых растворов проводили керамическим методом на воздухе из оксидов лантана, неодима, гадолиния и Co_3O_4 при температуре 1073–1473 К с неоднократными промежуточными помолами и перепрессовываниями. Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCED фирмы BRUKER с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов определяли при помощи полнопрофильного анализа по Ритвельду (программа FullProf). Относительная погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала 0,1 %. Термическое расширение образцов изучали на кварцевом dilatометре собственной конструкции, описанном в работе [6], при нагревании на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Точность определения линейных размеров с помощью индикатора часового типа составляла 0,001 мм. Инфракрасные спектры записывали в интервале частот $400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре в таблетированных смесях с KBr на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2\text{ см}^{-1}$.

Показано, что все синтезированные образцы были практически однофазными. На основании рентгеновских данных были рассчитаны параметры кристаллической структуры, которые в качестве примера приведены на рисунке 1 для $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$.

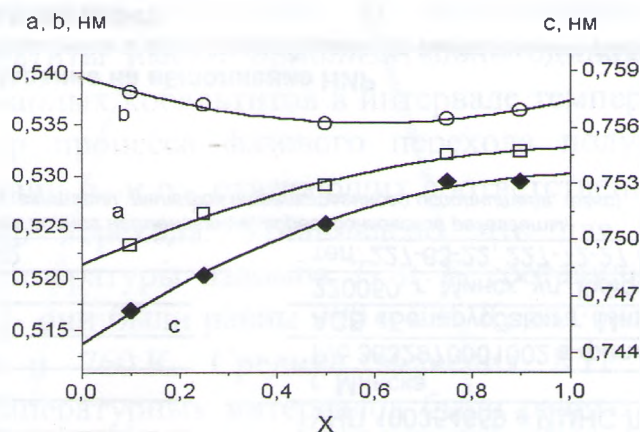


Рисунок 1 - Параметры кристаллической решетки (a , b , c , нм) твердых растворов $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$

Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что кобальтиты LaCoO_3 имеют ромбоэдрически, а NdCoO_3 , GdCoO_3 – орторомбически

искаженную структуру перовскита. Это хорошо согласуется с литературными данными. Кобальтиты системы $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$ обладают орторомбической симметрией. Зависимости параметров кристаллической решетки от состава не всегда носят монотонный характер (например, зависимость параметра b от величины x в системе $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$). Параметры a и c для твердых растворов $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$, как и следовало ожидать, увеличиваются с ростом содержания в твердом растворе иона Nd^{3+} , имеющего больший ионный радиус, чем ион Gd^{3+} . Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при $x = 0,10$ имеют ромбоэдрическую структуру, при $x = 0,75; 0,90$ – орторомбическую структуру, а при $x = 0,25; 0,50$ – сосуществуют структуры перовскита с орторомбическим и ромбоэдрическим искажением. При этом степень ромбоэдрического искажения кристаллической решетки постепенно уменьшается по мере увеличения содержания неодима. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при $x = 0,10$ имеют ромбоэдрическую структуру, при $x = 0,25; 0,50; 0,75; 0,90$ – структуру перовскита с орторомбическим искажением. При этом степень орторомбического искажения кристаллической решетки постепенно увеличивается по мере увеличения содержания гадолиния.

На температурных зависимостях относительного удлинения образцов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$) наблюдаются аномалии (изломы), связанные с фазовыми переходами. На основании дилатометрических данных рассчитаны величины термического коэффициента линейного расширения (α) образцов для различных температурных интервалов, которые в общем были близки (особенно при высоких температурах) к соответствующим величинам для индивидуальных кобальтитов РЗЭ. Результаты измерения термического расширения в качестве примера приведены на рисунке 2 для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$. Коэффициенты α_1 , α_2 , α_3 отвечают состояниям, соответственно, до температуры T_1 начала фазового перехода полупроводник–металл, интервалу температур, в котором протекает этот фазовый переход, и выше температуры T_2 , т. е. в металлическом состоянии. В металлическом состоянии все исследованные кобальтиты имеют приблизительно одинаковые значения α_3 . Значения α_2 исследованных кобальтитов в интервале температур (T_1 – T_2), т. е. в интервале температур процесса фазового перехода полупроводник–металл, несколько выше величин α_1 и α_3 , отвечающих соответственно состояниям до и после этого фазового перехода. Установлено, что для кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ средние температуры изломов T_1 и T_2 составили 415 и 700 К, для системы $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$ они были равны 390 и 735 К, для системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ они составили 405 и 760 К. Средние значения КТР (α_1 , α_2 , α_3) для соответствующих температурных интервалов были равны: $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (система $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$); $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (система $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$); $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (система $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$).

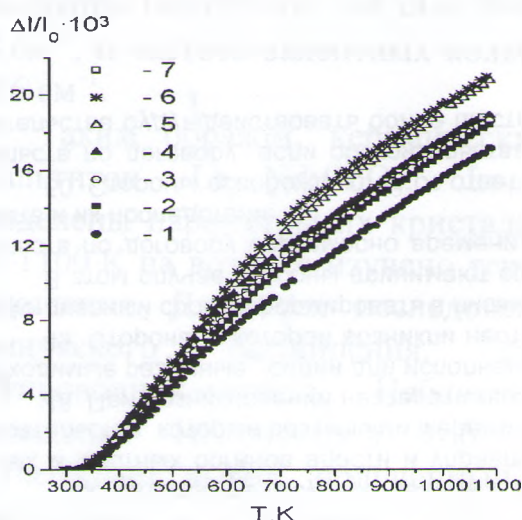


Рисунок 2 - Температурная зависимость относительного удлинения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 0,75 (5); 0,9 (6); 1,0 (7)

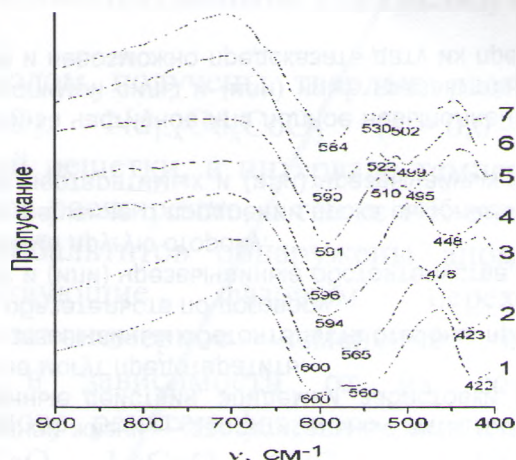


Рисунок 3 - ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ при значениях x , равных 0 (1); 0,1 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 0,75 (5); 0,9 (6); 1,0 (7)

В качестве примера ИК-спектры поглощения приведены на рисунке 3 для кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$. Анализ ИК-спектров поглощения твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ (рисунок 3, кривые 2–6) показывает, что замещение в LaCoO_3 10 % ионов лантана ионами Gd^{3+} приводит к увеличению частоты валентных колебаний ν_{s-l} на 5 см^{-1} и не влияет на частоту валентных колебаний ν_{s-h} . При дальнейшем увеличении содержания гадолиния в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ происходит слияние двух полос поглощения ν_{s-h} и ν_{s-l} в одну полосу ν_s , частота которой постепенно уменьшается от величины 594 см^{-1} для твердого раствора $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3$ до 584 см^{-1} для GdCoO_3 . Уменьшение частоты ν_{s-h} при изменении состава кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ от LaCoO_3 ($x = 0$) до GdCoO_3 ($x = 1$) составляет 16 см^{-1} , а увеличение частоты ν_{s-l} – 24 см^{-1} , частота полосы поглощения деформационных колебаний (ν_b) кобальтита лантана при увеличении степени замещения ионов лантана La^{3+} ионами гадолиния Gd^{3+} постепенно смещается в сторону увеличения: от 422 см^{-1} – для LaCoO_3 , до 476 см^{-1} – для $\text{La}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3$ и до 448 см^{-1} – для $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$. При дальнейшем увеличении содержания ионов гадолиния Gd^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ происходит увеличение степени орторомбического искажения кристаллической структуры перовскита, и полоса поглощения деформационных колебаний ν_b расщепляется на две полосы ν_{s-h} , ν_{s-l} ($\nu_{b-h} = 510 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{b-l} = 495 \text{ см}^{-1}$ для $\text{La}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{CoO}_3$; $\nu_{b-h} = 522 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{b-l} = 499 \text{ см}^{-1}$ для $\text{La}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{CoO}_3$; $\nu_{b-h} = 530 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{b-l} = 502 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu = 28 \text{ см}^{-1}$ для GdCoO_3). Следует отметить, что частота деформационных колебаний ν_{b-h}

кобальтита гадолиния $GdCoO_3$ больше частоты ν_b кобальтитата лантана на 108 см^{-1} , и частота валентных колебаний ν_s $GdCoO_3$ меньше ν_{s-h} $LaCoO_3$ всего на 16 см^{-1} .

Таким образом, керамическим методом получены твердые растворы кобальтитов $La_{1-x}Nd_xCoO_3$, $La_{1-x}Gd_xCoO_3$, $Nd_{1-x}Gd_xCoO_3$ ($x = 0,0 - 1,0$), определены параметры их кристаллической решетки, в интервале температур 300–1100 К на воздухе изучено термическое расширение, а также ИК-спектры поглощения. Для всех исследованных кобальтитов обнаружены аномалии термического расширения, соответствующие фазовым переходам полупроводник–металл. Наблюдаемое закономерное изменение частот поглощения ИК-спектров кобальтитов в зависимости от их состава подтверждает вывод, полученный на основе рентгенофазового анализа, об образовании в системах $LaCoO_3 - NdCoO_3$, $LaCoO_3 - GdCoO_3$, $NdCoO_3 - GdCoO_3$ непрерывного ряда твердых растворов.

Список литературы

- 1 Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. - М., 1990.
- 2 Radaelli P. G., Cheong S.-W. // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 6. – P. 094408-1.
- 3 Zobel C. [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, № 3. – P. 020402-1.
- 4 Sudheendra L., Motin Seikh Md., Raju A. R., Narayana Chandrabhas. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 340. – P. 275.
- 5 Башкиров Л.А., Барди У., Гунько Ю.К. и др. // Сенсор. – 2003. – №. 2. – С. 34.
- 6 Petrov G. S., Clyndyuck A. I., Massyuck S. V. et al. // High Temp. – High Press. – 1998. – Vol. 30. – P. 483.

УДК 542.943:661.882:661.491

Р.У. Харрасов¹⁾, Р.Р. Талипова¹⁾, Л.Ф. Бикеева²⁾, Б.И. Кутенов¹⁾

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ОКИСЛИТЕЛЯ - ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА – В ПОЛУЧЕНИИ 4-ТРЕТБУТИЛПИРОКАТЕХИНА

¹⁾ ФГБУ науки «Институт нефтехимии и катализа РАН», г. Уфа, Россия

²⁾ ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

В современной промышленности с использованием каталитических окислительных процессов получают четверть основных химических продуктов, однако основным промышленным способом получения кислородсодержащих соединений до сих пор остается стехиометрическое окисление солями (комплексами) переходных металлов или азотной кислотой. Поскольку