

трихлоруксусной кислоты позволяет значительно упростить эту процедуру по сравнению с фотокатализом. Отсутствие фотокатализатора избавляет от необходимости хорошего перемешивания для поддержания фотокатализатора во взвешенном состоянии, также отпадают проблемы отделения очищаемой воды от частиц катализатора после реакции.

Литература

1. Schoeler H.F. Fluxes of Trichloroacetic Acid between Atmosphere, Biota, Soil and Groundwater. – Heidelberg: Institute of Environmental Geochemistry, 1998. – P. 18.
2. McCulloch A. // Chemosphere. – 2002. – Vol. 47. – P. 667-686.
3. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа // Под ред. Гретцеля. М. – М.: Мир, 1986. – С. 630.
4. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 69-96.
5. Fox M.A., Dulay M.T. // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – P. 341-357.
6. Anpo M. // Catalysis Surveys from Japan. – 1997. – Vol. 47. – P. 169-179.
7. Spangenberg D., Moller U., Kleinemanns K. // Chemosphere. – 1996. – Vol. 33. – P. 43-49.
8. Chunde Wu, Dongbin Wei, Jinchu Fan, Liansheng Wang // Chemosphere. – 2001. – Vol. 44. – P. 1293-1297.
9. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Старобинец Г.Л., Эспиноса П.А., Денис Р.Т., Май Чинь Т.Т. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 1. – С. 7-9.

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОБАЛЬТИТОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА, ГАДОЛИНИЯ

С.В. Курган

Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, svetic_s@inbox.ru

Synthesis of the solid solutions $Ln'_x Ln''_x CoO_3$ ($Ln, Ln'' - La, Nd, Gd$) was conducted. Crystal lattice parameters were calculated. Electrical conductivity and thermal expansion was measured in air at 300–1100 K. IR spectra were also studied.

Кобальтиты $ACoO_3$ (А – редкоземельный или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно [1-3], причем интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4], особыми магнитными свойствами [5] и заметной электрохимической и каталитической активностью [6]. Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима и гадолия в интервале температур 320 – 860 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник-металл, обусловленный переходом ионов кобальта из низкоспинового состояния $Co^{III} (t^6, e^0)$ в промежуточнospиновое $Co^{3+} (t^5, e^1)$ [7 – 10]. Есть основания предполагать, что данные кобальтиты могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов $Ln'_x Ln''_x CoO_3$, где $Ln', Ln'' - La, Nd, Gd$. Однако в литературе отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов этих элементов. Известна единственная работа, в которой получены твердые растворы $La_x Ln'_x CoO_3$ ($Ln' = Sm, Ho$), $Sm_{1-x} Ln''_x CoO_3$ ($Ln'' = Er, Yb$) и определены параметры кристаллической решетки этих кобальтитов [11].

Целью настоящей работы является определение параметров кристаллической решетки, исследование электропроводности, термического расширения и ИК-спектров твердых растворов $\text{Ln}'_x \text{Ln}''_{1-x} \text{CoO}_3$ ($\text{Ln}', \text{Ln}'' - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}; x = 0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 0.9; 1.0$).

Синтез образцов проводили по керамической технологии из оксидов лантана, неодаима, гадолиния, кобальта высокой чистоты. После первоначального обжига на воздухе при 1473 К в течение 10 ч полученные таблетки перемальвали в порошок. Для изучения электропроводности и дилатометрических измерений из полученного порошка под давлением 150 МПа прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3 мм и бруски размером 5 x 5 x 30 мм, которые затем спекали на воздухе в течение 5 ч при 1473 К. Рентгенофазовый анализ полученных образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α – или CoK_α – излучения. Измерения электропроводности спеченных поликристаллических таблеток проводили на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К на постоянном токе с использованием четырехзондового метода [12]. Термическое расширение образцов полученных твердых растворов $\text{Ln}'_x \text{Ln}''_{1-x} \text{CoO}_3$ изучали на кварцевом дилатометре собственной конструкции, описанном в работе [12], при нагревании на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Точность шкалы индикатора часового типа составляла 0,001 мм.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы были однофазными. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи программы FullProf методом Ритвельда. Точность определения параметров кристаллической решетки a, b, c составляла ± 0.0005 нм. Из рентгеновских данных видно, что кобальтиты LaCoO_3 имеют ромбоэдрически, а NdCoO_3 ($b \leq c/\sqrt{2} \leq a$) и GdCoO_3 ($a < c/\sqrt{2} < b$) орторомбически искаженную структуру перовскита. 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 с орторомбическим искажением перовскита. Все твердые растворы $\text{Nd}_x \text{Gd}_{1-x} \text{CoO}_3$ также имели структуру орторомбически искаженного перовскита, при этом наблюдается изменение структуры от ($b \leq a$) до ($a < b$) при $x \approx 0.8$. 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 с орторомбическим и ромбоэдрическим искажением перовскита. При этом следует отметить, что рассчитанные параметры a_R, α_R ромбоэдрической кристаллической структуры LaCoO_3 хорошо согласуются с данными [13], а значения параметров a_0, b_0, c_0 для GdCoO_3 и NdCoO_3 – с данными работы [7] и [14] соответственно.

Измерения электропроводности показали, что все твердые растворы являются полупроводниками р-типа, и для всех кобальтитов в интервале температур 320–860 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник – металл. Некоторые из экспериментальных результаты измерения электропроводности образцов приведены на рис. 1. При нагревании исследованных твердых растворов кобальтитов происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому, при котором электропроводность увеличивается на 2–6 порядков.

Поскольку полученные зависимости $\ln \sigma - 1/T$ не были линейными во всем исследованном интервале температур, они были разбиты нами на 3–4 прямолинейных участка, по которым определены энергии активации проводимости (табл. 1), соответствующие определенному электронному состоянию ионов кобальта.

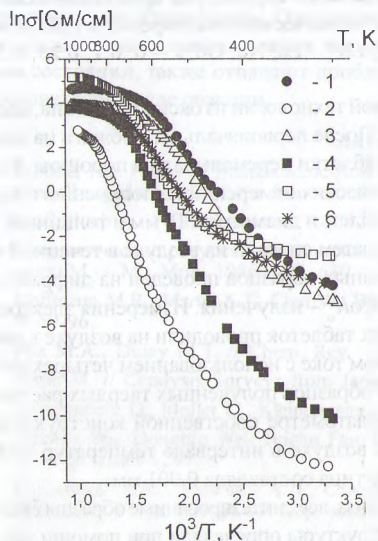


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности кобальтитов LaCoO_3 (1), GdCoO_3 (2), $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (3), $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (4), NdCoO_3 (5), $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (6)

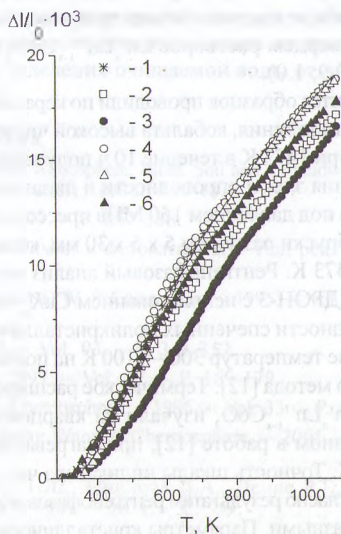


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения кобальтитов NdCoO_3 (1), LaCoO_3 (2), GdCoO_3 (3), $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (4), $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (5), $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{CoO}_3$ (6)

Первый низкотемпературный (для исследованного интервала температур) линейный участок характеризует поведение электропроводности полупроводниковых кобальтитов $\text{Ln}'\text{Ln}''_{1-x}\text{CoO}_3$ ниже температуры начала интенсивного перехода ионов кобальта из низкоспинового состояния ($t_{2g}^6 e^0_{eg}$) в промежуточное ($t_{2g}^5 \sigma^1$). К сожалению, для большинства исследованных нами твердых растворов, этот участок выявляется не очень четко, т.к. расположен вблизи комнатной температуры, и ему принадлежит лишь небольшое число экспериментально измеренных величин электропроводности. В табл. 1 энергия активации электропроводности, определенная в этой области температур, обозначена как E_{A1} . Затем следует область температур фазового перехода полупроводник – металл. Энергия активации, определенная по прямой, проведенной через большинство экспериментальных точек в интервале температур фазового перехода полупроводник – металл, обозначена нами как E_{A2} (табл. 1). Энергия активации E_{A1} рассчитана для области температур выше температуры T_2 , при которой начинается резкое замедление роста электропроводности, т. к. процесс перехода в металлическое состояние почти завершен (хотя и не полностью).

Некоторые из экспериментальных результатов измерения термического расширения приведены на рис. 2. На температурных зависимостях относительного удлинения образцов исследованных твердых растворов кобальтитов наблюдаются аномалии (изломы), связанные с фазовым переходом полупроводник – металл. На основании дилатометрических данных рассчитаны величины среднего линейного коэффициента термического расширения (α) образцов для различных температурных интер-

Таблица 1. Значения энергии активации электропроводности (E_A) в уравнении $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)$ для твердых растворов кобальтитов

Состав	T_1, K	T_2, K	E_A, eV		
			$E_{A,1}$	$E_{A,2}$	$E_{A,3}$
GdCoO ₃	390	860	0.272	1.18	0.291
Gd _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	345	750	0.339	0.810	0.061
Gd _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	830	0.261	0.916	0.076
Gd _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	360	750	0.201	0.856	0.018
Gd _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	350	680	0.152	0.881	0.063
Gd _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	360	735	0.085	0.800	0.023
NdCoO ₃	340	750	0.039	0.840	0.048
La _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	350	720	0.150	0.880	0.082
La _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	330	685	0.142	0.630	0.031
La _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	345	630	0.162	0.606	0.028
La _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	640	0.045	0.600	0.019
La _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	350	650	0.047	0.514	0.022
LaCoO ₃	350	750	0.174	0.519	0.059
La _{0,9} Gd _{0,1} CoO ₃	370	645	0.046	0.558	0.004
La _{0,75} Gd _{0,25} CoO ₃	390	710	0.295	0.778	0.031
La _{0,5} Gd _{0,5} CoO ₃	345	695	0.131	0.588	0.099
La _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	365	745	0.409	0.786	0.081
La _{0,1} Gd _{0,9} CoO ₃	360	760	0.189	0.976	0.125

валов (табл. 2). Коэффициенты α_1 , α_2 , α_3 , приведенные в таблице 2, 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 коэффициенты термического расширения α . Значения α , несколько выше величин α_1 и α_3 .

ИК-спектры образцов содержат две характерные полосы поглощения в области частот 400-700 см⁻¹, и наблюдается сдвиг частот в зависимости от содержания редкоземельного элемента в твердом растворе.

Таблица 2. Средние линейные коэффициенты термического расширения (α_1 , α_2 , α_3) для различных областей фазового состояния твердых растворов кобальтитов

Состав	$\alpha_1 \cdot 10^5, K^{-1}$	T_1, K	$\alpha_2 \cdot 10^5, K^{-1}$	T_2, K	$\alpha_3 \cdot 10^5, K^{-1}$
1	2	3	4	5	6
GdCoO ₃	1.07	400	2.70	790	2.04
Gd _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	1.34	385	2.88	785	1.94
Gd _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	1.23	395	2.92	720	2.12
Gd _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	1.98	400	3.35	710	2.06
Gd _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	1.72	390	3.72	745	2.17
Gd _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	2.71	370	3.81	695	2.09
NdCoO ₃	2.22	385	3.24	700	1.97
La _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	3.08	385	3.82	705	1.97
La _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	2.63	410	3.82	695	2.04

1	2	3	4	5	6
La _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	3.86	455	3.38	655	1.96
La _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	2.95	460	3.41	705	1.97
La _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	2.29	400	3.32	715	1.96
LaCoO ₃	2.14	420	3.10	735	1.94
La _{0,9} Gd _{0,1} CoO ₃	2.38	375	3.35	725	1.91
La _{0,75} Gd _{0,25} CoO ₃	1.78	405	3.56	725	2.05
La _{0,5} Gd _{0,5} CoO ₃	2.42	425	3.18	725	1.96
La _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	1.53	390	3.32	795	2.08
La _{0,1} Gd _{0,9} CoO ₃	1.45	410	3.77	840	1.98

Таким образом, керамическим методом получены твердые растворы кобальтитов Ln'_xLn''_{1-x}CoO₃ (Ln', Ln'' – La, Nd, Gd; x = 0.00 – 1.00), определены параметры их кристаллической решетки, в интервале температур 300 – 1100 К на воздухе изучены их термическое расширение и электропроводность. Для всех исследованных кобальтитов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовому переходу полупроводник – металл.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625).

Литература

1. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М., 1990. – С. 198.
2. Хартн В.В. Дисс. ...канд. хим. наук. Минск, 1993. – С. 185.
3. Вашук В.В. Дисс. ...докт. хим. наук. Минск, 2000. – С. 310.
4. Черепанов В.А., Петров А.Н., Кропанев А.Ю. и др. Электрические свойства двойных оксидов РЗЭ и кобальтита состава RCoO₃. // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 7. – С. 1856-1857.
5. Aso K., Miyahara S. The crystal structure and magnetic property of GdCoO₃. // J. Phys. Soc. Japan. – 1964. – V. 19, № 4. – P. 778-779.
6. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Жук П.П. и др. Физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов Ln(Sr)CoO. // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 12. – С. 1693-1702.
7. Bhide V.G., Rajoria D.S. Mossbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electron transition in LaCoO₃. // Phys. Rev. – 1972. – Vol. 6, № 3. – P. 1021-1032.
8. Senaris-Rodriguez M.A., Goodenough J.B. Magnetic and transport properties of the system La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d} (0 < x ≤ 0.5). // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 118, № 2. – P. 323-336.
9. Itoh Masayuki, Hashimoto Junichi, Yamaguchi Shinya, Tokura Yoshinori. Spin state and metal-insulator transition in LaCoO₃ and RCoO₃ (R = Nd, Sm and Eu). // Physica B. – 2000. – Vol. 281&282. – P. 510-511.
10. Sudheendra L., Motin Seikh Md., Raju A.R., Narayana Chandrabhas. An infrared spectroscopic study of the low-spin to intermediate-spin state (¹A₁ – ³T₁) transition in rare earth cobaltates, LnCoO₃ (Ln = La, Pr and Nd). // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 340. – P. 275-281.
11. Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P. and Gusmano G. Rare earth perovskite-type oxides containing three metal elements from the decomposition of heteronuclear complexes // Proceedings of International Conference on Electronic Ceramics and Application, Electroceraamics V, University of Aveiro, Portugal, September 2-4, 1996. – Vol. 2. – P. 421-424.
12. Petrov G.S., Ciyndyuck A.I., Massyuck S.V. et al. Thermal expansion and electrical conductivity of some high-temperature superconductor solid solutions of type 123 // High Temp. – High Press. – 1998. – Vol. 30. – P. 483-488.

13. Kononyuk I.F., Tolochko S.P., Lutsko V.A. et al. Preparation and properties of $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CoO}_3$ (0.2 x 0.6) // J. Solid. State Chem. 1983. Vol. 48, № 2. P. 209-214.
14. Bahadur D. Spin-state equilibrium in LuCoO_3 . // Ind. J. Chem. A. – 1976. – Vol. 14. – P. 204-206.

УДК 665.775.4

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМА

О.В. Лукша

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
г. Минск, ionch@igic.bas-net.by

This work presents the results of study of structural and rheological properties of oxidized bitumen modified with block copolymer of polyethylene and vinyl acetate, as compared to styrene butadiene styrene thermoplastic elastomer.

Одной из важнейших проблем коллоидной химии является исследование процессов структурообразования дисперсных систем. В битуме, в зависимости от содержания входящих в него компонентов (асфальтены, смолы и масла), могут образовываться различные дисперсные структуры: золь, золь-гель и гель типа [1]. Требованиям дорожного строительства отвечают битумы промежуточного золь-гель типа. Одним из радикальных способов изменения структурно-реологических свойств битума является введение модифицирующих добавок на основе полимеров [2, 3, 4].

В данной работе изучено влияние полимеров различного химического строения на структурно-реологические свойства окисленных битумов. В качестве полимерных добавок были взяты следующие соединения:

1. Сополимер стирол-бутадиен-стирола (СБС) с 31%-ным содержанием полистирола, имеющий блочное строение, полистирольные сегменты которого обеспечивают высокую прочность материала, а полибутадиеновые – придают системе высокую эластичность.

2. Сополимеры этилена и винилацетата: ЭВА 24.03, ЭВА 18.150 и ЭВА 33.45 с 18, 24 и 33%-ным содержанием винилацетатных групп (ВА) соответственно. Данные полимеры имеют полярные группы, активно взаимодействующие с компонентами битума за счет раскрытия двойных связей углеродородной цепи полимера и связывания по свободным электронным парам кислорода полярных ацетатных групп.

С целью выбора оптимальных количеств полимера, необходимого для модифицирования битума, были приготовлены полимербитумные композиции (ПБК) с различным его содержанием. В ходе исследований определены физико-механические свойства полученных ПБК, такие как температуры размягчения, хрупкости, глубина проникания иглы (пенетрация), – показателя, косвенно характеризующего вязкость материала, растяжимость и эластичность, в соответствии с гостированными методами. На основании измерений, проведенных на ротационном вискозиметре "Реотест-2", рассчитаны значения динамической вязкости, соответствующие определенной скорости сдвига, в результате чего построены реологические кривые течения, отражающие эту зависимость.