

Реакция окисления СО проводилась в реакторе проточного типа, в котором реализован режим, максимально близкий к идеальному вытеснению. Перед началом эксперимента в реактор загружались гранулы катализатора, после этого подавали реакционную смесь. Содержание СО в газовой смеси составляло не более 0,2 об. %, скорость газового потока составляла примерно 1 литр в минуту, удельная нагрузка на катализатор при этом составляла 60000 час⁻¹. Для определения содержания оксида углерода в исходной и конечной реакционных смесях был использован газоанализатор Testo-350 XL. Экспериментальные данные в виде температурных зависимостей степени превращения СО получали при ступенчатом нагревании реакционной зоны.

1. Zhang L., Xinbing Chen, San Ping Jiang et al. Characterization of doped La_{0.7}A_{0.3}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (A=Ca, Sr, Ba) electrodes for solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 1076–1082.

2. Watanabe R., Sekine Y., Matsukata M. et al. Novel Perovskite-Type Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene // J. Catal. Lett. 2009. V. 131. P. 54–58.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-96098 p урал_a).

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ОБЩАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМО-ЭДС La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4±δ}

Баталов В.Р., Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Получение новых материалов является важной задачей, составляющей основу научно-технического прогресса в различных отраслях производства. Особое место среди этих соединений занимают фазы Раддлесдена-Поппера с общей формулой A_{n+1}B_nO_{3n+1}, где А – лантаноид и/или ЩЗМ, В – 3d-металл, n=1,2,3...∞.

Наиболее изученными фазами при высоких температурах являются члены ряда с n=∞, со структурой перовскита, которые характеризуются преимущественно дефицитным по кислороду составом ABO_{3-δ}. Менее изучены члены ряда с n=1, имеющих тетрагональную структуру типа K₂NiF₄, которые могут быть как сверхстехиометричными A₂BO_{4+δ}, так и дефицитными по кислороду фазами A₂BO_{4-δ}.

Перовскитоподобные оксиды A_{n+1}B_nO_{3n+1} могут применяться, как электродные материалы в твёрдоокисдных топливных элементах, в га-

зовых датчиках и электрохимических конверторах. С точки зрения применения в качестве электродных материалов в ТОТЭ, фазы типа $A_2VO_{4\pm\delta}$ имеют ряд преимуществ в сравнении с перовскитами $ABO_{3-\delta}$: близкие КТР к твердооксидным электролитным материалам и незначительные коэффициенты изотермического (химического) расширения, быстрый кислородный обмен с окружающей средой за счет междоузельного (обычно сверхстехиометричного) кислорода. Вместе с этим, они уступают в электропроводящих свойствах фазам со структурой перовскита. Поэтому основной практической задачей для данного класса сложнооксидных соединений является повышение их электропроводящих свойств, которое реализуется за счет модифицирования катионного состава (А и В) в $A_2VO_{4\pm\delta}$.

Целью настоящей работы являлось исследование общей электропроводности, термо-ЭДС и кислородной нестехиометрии сложных оксидов состава $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ ($x=0.2, 0.3, 0.5, 0.8$) в зависимости от температуры.

Образцы общего состава $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ были синтезированы цитратным методом. В качестве исходных веществ использовались Co , $SrCO_3$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Отжиг образцов проводили в интервале температур 900-1100°C в течение 3-5 суток с промежуточными перетираниями.

По данным РФА установлено, что все полученные образцы $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ ($x=0.2, 0.3, 0.5, 0.8$) изоструктурны родоначальнику ряда $La_2NiO_{4\pm\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$).

Для исследования электропроводности и термо-ЭДС однофазные составы прессовали в виде брусков и спекали при 1350°C в течении 12 часов на воздухе. Относительная плотность спеченных образцов не превышала 90%.

Общую электропроводность и термо-ЭДС оксидов измеряли четырёхзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 100-1000°C на воздухе с шагом 50°C в режиме охлаждения с помощью измерительной системы Zirconia-318 M.

Кислородную нестехиометрию оксидов $La_{1.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Ni_xO_{4-\delta}$ определяли методом ТГА с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch).

Было установлено, что общая электропроводность для всех составов сильно возрастает, а коэффициенты термо-ЭДС убывают при увеличении температуры, что может указывать на активационный характер проводимости.