КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2014, том 55, № 3, с. 379–390

УДК 544.478+546.05

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

© 2014 г. Т. С. Харламова[1, *], А. С. Матвеев[1], А. В. Ищенко[2], А. Н. Саланов[2], С. В. Кощеев[2], А. И. Боронин[2], В. А. Садыков[2]

[1]Томский государственный университет

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

*E-mail: Kharlamova83@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2013 г.

Исследованы особенности структуры, микроструктуры, а также каталитические свойства в реакции окислительной конденсации метана немодифицированных и модифицированных алюминием силикатов лантана со структурой апатита, полученных с помощью механической активации. Методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, растровой и просвечивающей электронной микроскопии изучены фазовый состав, структура и микроструктура образцов. Каталитическую активность образцов исследовали в проточной каталитической установке в интервале температур 700–800°C при мольном отношении $CH_4 : O_2$ в исходной смеси 3.8 : 1 и времени контакта 0.04 с. Показана возможность управления каталитическими свойствами силикатов лантана со структурой апатита путем изоморфного замещения кремния в решетке апатита на атомы с меньшей степенью окисления, что позволяет регулировать количество катионных вакансий и/или межузельных ионов кислорода.

DOI: 10.7868/S0453881114030058

Окислительная конденсация метана (**ОКМ**) представляет собой привлекательный способ прямой переработки природного газа в ценные продукты нефтехимического синтеза [1–6]. В отличие от способов синтеза олефинов по методу Фишера–Тропша или через метанол, окислительная конденсация обеспечивает превращение метана в этилен при атмосферном давлении в одну технологическую стадию. Основными проблемами, препятствующими практической реализации ОКМ, являются низкие выходы целевых продуктов и выделение большого количества тепла. Вопрос о целесообразности практического применения ОКМ пока еще не решен положительно [7–10]. Согласно некоторым экономическим расчетам процесс прямого получения этилена из метана в настоящее время не в состоянии конкурировать с существующими промышленными процессами [7, 8]. Однако в недалеком будущем он сможет соперничать с технологиями получения этилена из нефти, особенно в регионах, где стоимость природного газа относительно невелика [4, 8–10].

К настоящему времени накоплен большой объем данных, касающихся катализаторов и механизма ОКМ [3–13]. Общепризнанным считается гетерогенно-гомогенный механизм, который включает активацию метана на кислородных центрах катализатора с отрывом водорода и образованием радикала $\dot{C}H_3$ и последующую рекомбинацию метильных радикалов в газовой фазе в молекулы этана [3–5]. В качестве активных центров на поверхности катализатора рассматриваются различные формы кислорода, при этом большинство исследователей придерживается мнения о свободнорадикальных свойствах таких центров. Для ряда катализаторов наиболее вероятным центром считается ион-радикал $O^{\bullet-}$ [3–5, 11–13], который может образовываться в результате протекания ряда процессов, в том числе окисления на поверхности с образованием межузельного иона кислорода или катионной вакансии, стабилизации $O^{\bullet-}$ вблизи катионной вакансии и др.

В качестве катализаторов ОКМ исследовано большое количество материалов [3–7], но поиски продолжаются [14–19]. Недавно было показано, что высокую каталитическую активность в ОКМ проявляет силикат лантана со структурой апатита $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (**СЛА**) [17]. Авторы этой работы объясняют каталитическую активность СЛА его высокой кислородной ионной проводимостью и наноструктурированностью материала, постро-

енного в виде полых оболочек. Однако наноструктурированность, как правило, не имеет особого значения в высокотемпературных процессах, а кислородная ионная проводимость сама по себе не объясняет высокой активности оксидных катализаторов в рассматриваемой реакции.

Высокая подвижность кислорода решетки оксида действительно обнаружена в ряде активных и селективных катализаторов ОКМ, например, в системах на основе оксида лантана La_2O_3 (Sr/La_2O_3), промотированного кальцием оксида тория (Ca/ThO_2) и промотированного литием оксида магния (Li/MgO) [20–23]. Однако участие кислорода решетки непосредственно в активации метана, а также в образовании продуктов глубокого окисления на La_2O_3 и Sr/La_2O_3 не выявлено [21, 23]. В случае катализатора Li/MgO, который обладает смешанной кислородной ионной и электронной проводимостью *p*-типа, его активность в реакции ОКМ коррелирует скорее с дырочной, чем с кислородной ионной проводимостью [24–26]. Высокая активность рассматриваемых катализаторов определяется, по-видимому, не столько большой подвижностью кислорода, сколько приводящей к этому дефектностью решетки оксида, которая способствует возникновению на поверхности при взаимодействии с газообразным кислородом активных центров, обеспечивающих отщепление первого атома водорода от метана [21–23].

Многочисленные исследования структуры и транспортных свойств силикатов редкоземельных элементов со структурой апатита показали, что их высокая кислородная ионная проводимость с низкой энергией активации объясняется особенностью гексагональной структуры кремниевых апатитов [27–30], которую в случае силиката лантана можно описать общей кристаллографической формулой $La_{10-x}(SiO_4)_6O_{3-3x/2}$, где $x = 0.40–0.67$. Атомы кремния располагаются в изолированных тетраэдрах SiO_4^{4-}, образующих вместе с несвязанными в тетраэдры ионами кислорода анионную подрешетку кристалла. Катионы лантана занимают две координационно различных позиции: La_I^{3+} располагается в центре девятивершинников, образованных атомами кислорода тетраэдров SiO_4^{4-}, и формируют колонки вдоль оси *c*, а ионы La_{II}^{3+} находятся в центре семивершинников из шести атомов кислорода тетраэдров SiO_4^{4-} и аниона O^{2-} и образуют каналы вдоль оси *c*, в которых локализованы ионы O^{2-}.

Особенностью структуры кремниевых оксиапатитов является неидеальность их кристаллической решетки, обусловленная требованием электронейтральности. Эта неидеальность выражается в наличии катионных вакансий ($x > 0$) и избыточных межузельных ионов кислорода ($3 - 3x/2 > 2$). Именно присутствием в структуре катионных вакансий и, главным образом, избыточных межузельных ионов кислорода, вызывающих разупорядочение в каналах, образованных катионами La_{II}^{3+}, объясняют высокую кислородную ионную проводимость СЛА [27–32]. Наличие генетических структурных дефектов в нестехиометричных СЛА способствует возникновению в них избыточной концентрации межузельных ионов кислорода $[O_i'']$ относительно концентрации кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, которые образуются в результате сдвига ионов кислорода из регулярной в межузельную позицию при возникновении дефектов Френкеля, являющихся причиной разупорядочения в каналах. Это делает межузельные ионы кислорода доминирующим типом дефектов в СЛА, а также предопределяет реакцию их образования на поверхности СЛА в равновесии с газовой фазой с образованием электронных дырок [31, 33]:

$$1/2O_2(г) \rightarrow O_i'' + 2h^{\bullet}, \quad (1)$$

где $h^{\bullet}$ – электронная дырка, обозначающая ион-радикал $O^{\bullet-}$. Образование электронных дырок согласуется с наличием небольшого вклада дырочной проводимости в электрическую проводимость СЛА, при этом с увеличением количества избыточных межузельных ионов кислорода в силикате дырочная проводимость возрастает [31, 34].

Таким образом, причиной наблюдавшейся в работе [17] каталитической активности СЛА, обладающих высокой кислородной ионной проводимостью, может быть не столько высокая подвижность кислорода решетки, сколько возможность образования в кремниевых оксоапатитах, содержащих генетические структурные дефекты, ион-радикалов $O^{\bullet-}$, которые рассматриваются как наиболее вероятные активные центры ряда катализаторов ОКМ [5, 6, 11–13]. В то же время толерантность структуры апатита по отношению к различным изоморфным замещениям (допированию) позволяет регулировать количество катионных вакансий и/или межузельных ионов кислорода, например, путем замещения в структуре апатита лантана или кремния на атомы с меньшей степенью окисления. Это представляет интерес с точки зрения возможности применения допированных образцов в качестве катализаторов ОКМ.

В настоящей работе приводятся результаты исследования каталитических свойств допированных алюминием силикатов лантана $La_{9.33+y/3+x}(SiO_4)_{6-y}(AlO_4)_yO_{2+3x/2}$ ($y = 0$, 0.5 или 1, $x = 0$ или 0.33) в реакции ОКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Немодифицированные и модифицированные алюминием СЛА синтезировали методом механической активации (**МА**) [35, 36]. В качестве исходных веществ использовали $SiO_2 \cdot nH_2O$ ("Реахим", 99.9%), La_2O_3 ("Вектон", 99.99%) и $Al(OH)_3$ ("Реахим", 99.5%). С целью обеспечения желательной стехиометрии образцов все исходные вещества перед использованием исследовали методом термического анализа, которую проводили на дериватографе Q-1500 D ("Paulik-Paulik-Erdey", Венгрия). Для механической активации стехиометрических смесей применяли высоконапряженную планетарную мельницу АГО-2 ("НОВИЦ", Россия). Активацию проводили в охлаждаемом водой стальном барабане объемом 150 мл, заполненном стальными шарами диаметром 8 мм и общей массой 200 г. Отношение массы шаров к массе смеси составляло 20, а скорость вращения барабана – 1200 об./мин (40 g) [36]. Чтобы избежать загрязнения порошков, использовали естественную футеровку рабочей поверхности барабанов и шаров [35–37]. Это позволяло получать образцы СЛА, содержание в которых примеси железа в результате истирания шаров и барабана составляло менее 0.05 ± 0.01 мас. % [36]. После механической обработки порошки прокаливали при 1200°С.

Методы исследования образцов

Образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (**РФА**), инфракрасной спектроскопии (**ИКС**), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**), растровой (**РЭМ**) и просвечивающей (**ПЭМ**) электронной микроскопии. Применяли также метод низкотемпературной адсорбции азота, используя для этого анализатор удельной поверхности и пористости TriStar 3020 ("Micromeritics", США). Удельную поверхность рассчитывали одноточечным методом БЭТ.

РФА образцов проводили на дифрактометре ARL'TRA θ-θ ("Thermo", Швейцария), снабженном Si(Li)-полупроводниковым детектором с холодильником Пелтье, используя излучение CuK_α (λ = 1.5406 Å). Сканирование осуществляли в диапазоне углов 2θ от 10° до 75° с шагом сканирования 0.05°. Фазовый состав образцов определяли исходя из их элементного состава, используя данные базы PC-PDF о положении рефлексов и соотношении их интенсивностей, а также программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. Размер областей когерентного рассеяния (**ОКР**) рассчитывали по формуле Шеррера.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 ("Thermo Scientific", США) с использованием однолучевой оптической схемы и встроенного интерферометра Майкельсона. Спектры получали на приставке диффузного отражения в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.

Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV ("JEOL", Япония) и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 ("JEOL"). При использовании метода РЭМ на поверхность образцов предварительно напыляли слой золота толщиной 20 нм. При проведении исследований методом ПЭМ образец предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию на приборе УЗДН-2Т (Украина).

РФЭ-спектры снимали на фотоэлектронном спектрометре ES 300 ("Kratos Analytical", Великобритания), используя рентгеновское излучение MgK_α ($h\nu$ = 1253.6 эВ), мощность рентгеновской трубки составляла ~170 Вт (13 кВ × 13 мА). Обзорные спектры образцов получали в диапазоне энергий связи от 0 до 1100 эВ, а также снимали спектры в узких регионах остовных фотоэлектронных линий индивидуальных элементов. Спектры калибровали по линии C1*s* с энергией связи 285.0 эВ.

Каталитическую активность образцов изучали в проточной каталитической установке с хроматографическим анализом продуктов в режиме онлайн в интервале температур 600–800°С. Кварцевый реактор представлял собой трубку с внутренним диаметром 10 мм, в центре которой располагали карман для термопары с внешним диаметром 4 мм. Приготовленные порошки подвергали сухому прессованию без использования связующих, затем их измельчали и на стандартных лабораторных ситах отсеивали фракцию с размером зерен 0.25–0.5 мм. Порошки СЛА для последующего фракционирования прессовали с помощью гидравлического лабораторного пресса ПЛГ-12 ("ЛабТулс", Россия) в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 8–10 мм (давление прессования 170 бар). Обычно в реактор послойно загружали 0.5 $см^3$ кварца (фракция 0.5–1.0 мм) и 0.03 $см^3$ катализатора (удельный объем 0.55–0.59 $см^3$/г, фракция 0.25–0.5 мм). В качестве реакционной смеси использовали смесь метана с воздухом при мольном отношении $CH_4 : O_2 = 3.8 : 1$. Общая скорость потока смеси составляла 2.7 л/ч, что соответствует условному времени контакта 0.04 с. Перед измерением каталитической активности образец в реакторе обрабатывали потоком воздуха (2 л/ч) при 600°С в течение 30 мин. Температуру в реакторе контролировали термопарой, размещенной в центре слоя катализатора. Анализ продуктов реакции проводили через 30 мин после достижения заданной температуры.

Таблица 1. Состав и структурные характеристики образцов

Образец	Номинальный состав	Параметры решетки апатита		V, Å^3	ОКР, нм	Интенсивность полосы, отн. ед.		$S_{уд}$, м^2/г
		a, Å	c, Å			730 см$^{-1}$	987 см$^{-1}$	
MA1	$La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	9.727	7.183	588.6	91	–	0.62	2
MA2	$La_{9.5}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_2$	9.727	7.200	589.9	93	0.11	0.58	1.1
MA3	$La_{9.83}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_{2.5}$	9.725	7.194	589.2	80	0.11	0.42	>1
MA4	$La_{10}(SiO_4)_5(AlO_4)O_{2.5}$	9.727	7.210	590.8	66	0.17	0.29	>1
MA5	$La_{10}(SiO_4)_{4.5}(AlO_4)_{1.5}O_{2.25}$	9.731	7.223	592.3	63	0.26	0.20	>1

Состав реакционной смеси до и после реактора анализировали на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия). Пробы для анализа отбирали с помощью десятипортового крана с двумя калиброванными петлями объемом 1 см^3, предварительно удалив из потока пары воды в ловушке со льдом. Анализируемую смесь разделяли на установленных параллельно хроматографических колонках, заполненных фазами NaX и Porapark Q, при 40°C. В качестве газа-носителя использовали гелий (марка А, 99.995%). На колонке с NaX определяли содержание O_2, N_2, CH_4 и CO, используя в качестве детектора катарометр. На колонке с Porapak Q после метанирования проводили анализ смеси на содержание CH_4, CO_2, C_2H_4 и C_2H_6 (детектор–катарометр) и CO, CO_2, C_2H_4 и C_2H_6 (детектор – последовательно расположенный пламенно-ионизационный детектор (**ПИД**)). Для калибровки обоих детекторов использовали поверочные газовые смеси. Количественный анализ проводили методом абсолютной калибровки. Результаты анализов для каждого компонента, выполненных с помощью разных детекторов, в том числе после разделения на разных колонках (CO, CH_4), совпадали в пределах ошибки определения.

Конверсию метана и селективность образования продуктов (в процентах) рассчитывали, опираясь на показания катарометра и ПИД после разделения смеси на колонке с Porapak Q, по формулам

$$x(CH_4) = \frac{C_{вых}(CH_4)}{C_{вых}(CH_4) + \sum_i n_i C_{вых}(i)} \times 100\%$$

$$\text{и } S(i) = \frac{n_i C_{вых}(i)}{\sum_i n_i C_{вых}(i)} \times 100,$$

где $C_{вых}(CH_4)$ – концентрация метана на выходе из реактора (в об. %), $C_{вых}(i)$ – концентрация i-ого продукта на выходе из реактора (в об. %), n – число атомов углерода в молекуле продукта, $i = C_2H_6$, C_2H_4, CO или CO_2. Конверсию кислорода определяли на основе показаний детектора по теплопроводности после разделения смеси на колонке с NaX, учитывая изменение объема реакционной смеси по инертному компоненту (азоту):

$$x(O_2) = \left(1 - \frac{C_{вых}(O_2)C_{вх}(N_2)}{C_{вх}(O_2)C_{вых}(N_2)}\right) \times 100,$$

где $C_{вых}(O_2)$ и $C_{вых}(N_2)$ – концентрации кислорода и азота соответственно на выходе из реактора (в об. %), $C_{вх}(O_2)$ и $C_{вх}(N_2)$ – концентрации кислорода и азота соответственно на входе в реактор (об. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав, особенности структуры и микроструктуры образцов

Состав образцов. Данные о составе и структурных характеристиках полученных образцов представлены в табл. 1. Состав выбирали с учетом границ гомогенного существования твердого раствора со структурой апатита в трехкомпонентной системе La_2O_3–SiO_2–Al_2O_3 [38]. Это позволяло исследовать влияние числа атомов алюминия в позициях кремния, а также присутствия катионных вакансий и межузельных ионов кислорода в структуре апатита на каталитические характеристики СЛА. В полученных пяти образцах (обозначенных как MA1–MA5) мольное отношение Al/Si увеличивается в ряду MA1 > MA2 = MA3 > MA4 > MA5. Номинальный состав немодифицированного образца MA1 соответствует стехиометрической по кислороду структуре апатита с максимально возможным количеством катионных вакансий. Номинальный состав модифицированного алюминием образца MA2 также соответствует стехиометрической по кислороду структуре апатита с тем, однако, отличием, что в ней имеется меньше катионных вакансий. Состав модифицированного алюминием образца MA3 отвечает структуре апатита, содержащей как катионные вакансии, так и избыточные межузельные ионы кислорода, а состав образца MA4 – структуре, в которой катионные вакансии отсутствуют, но имеются избыточные межузель-

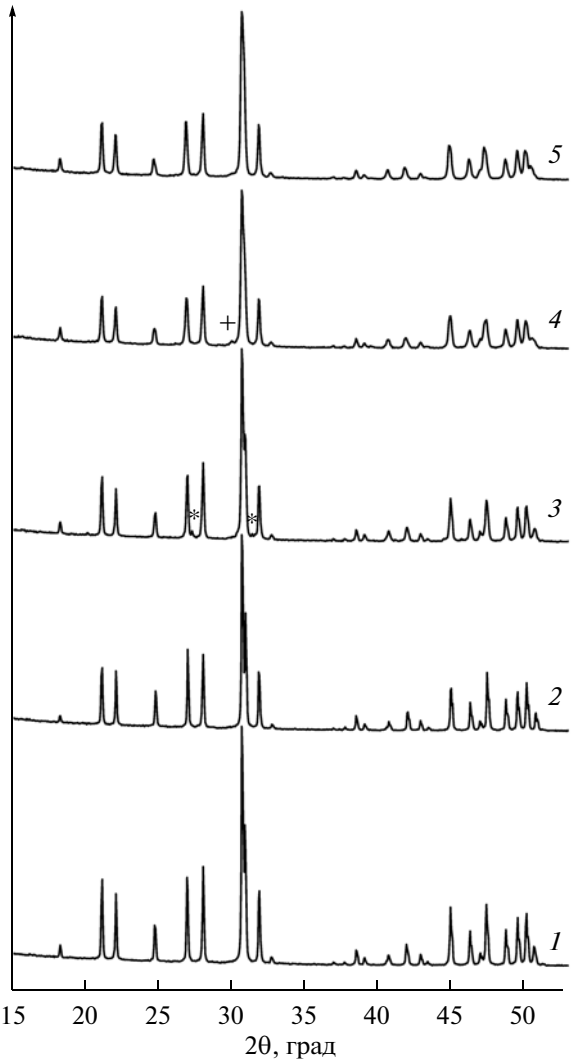

Рис. 1. Рентгенограммы образцов МА1 (*1*), МА2 (*2*), МА3 (*3*), МА4 (*4*) и МА5 (*5*). Символом "*" отмечены рефлексы примесной фазы La_2SiO_5, символом "+" – примесной фазы La_2O_3. Рефлексы фазы силиката лантана со структурой апатита не отмечены.

ные ионы кислорода. Наконец, номинальный состав модифицированного алюминием образца МА5 также соответствует структуре апатита без катионных вакансий, в которой тоже имеются избыточные межузельные ионы кислорода, но в меньшем количестве.

Рентгенофазовый анализ. Согласно данным РФА, полученные образцы являются практически однофазными (рис. 1). На рентгенограммах образцов МА3 и МА4 различимы слабые рефлексы примесных фаз, идентифицированные как наиболее интенсивные рефлексы La_2SiO_5 и La_2O_3 соответственно. Присутствие следов La_2SiO_5 и La_2O_3 обусловлено близостью состава образцов к границам гомогенного существования фазы апатита в трехкомпонентной системе La_2O_3–SiO_2–Al_2O_3 [38]. Возможных в данной многокомпонентной оксидной системе примесных фаз, содержащих алюминий ($LaAlO_3$) [36, 38], в модифицированных образцах не обнаружено. Содержание примесных фаз в образцах МА3 и МА4, по данным РФА, составляет менее 1 мас. % La_2SiO_5 и менее 0.5 мас. % La_2O_3 соответственно.

Фаза СЛА во всех образцах хорошо окристаллизована. С увеличением содержания алюминия в образце увеличивается объем элементарной ячейки апатита (табл. 1), что косвенно свидетельствует о замещении кремния в структуре силиката лантана на алюминий, радиус иона которого больше (радиусы Al^{3+} и Si^{4+} в тетраэдрической координации составляют 0.39 и 0.26 Å соответственно). Фаза апатита характеризуется достаточно большим средним размером ОКР, рассчитанным на основании данных РФА (63–93 нм), однако при введении в образец алюминия возникает тенденция к уменьшению среднего размера ОКР. Большие размеры ОКР обусловлены высокой температурой прокаливания и относительной легкостью спекания образцов после механической обработки. Введение алюминия, по-видимому, препятствует росту кристаллических доменов при спекании.

Средние размеры ОКР примесных фаз и фазы апатита близки между собой и составляют 78 нм для La_2SiO_5 в образце МА3 и 34 нм для La_2O_3 в образце в МА4, что предполагает сегрегацию примесных фаз в виде отдельных частиц. Можно было бы предположить, что часть примесных фаз находится в аморфном состоянии, однако присутствие аморфных фаз в образцах, прокаленных при 1200°C в течение 5 ч, маловероятно, что подтверждается данными ПЭМ. Таким образом, можно полагать, что количество примесных фаз в образцах МА3 и МА4 не превышает 1 мас. % La_2SiO_5 и 0.5 мас. % La_2O_3 соответственно. Поскольку при синтезе образцов учитывались данные термического анализа исходных соединений, это позволяет оценить стехиометрию фазы апатита в них. В однофазных образцах стехиометрия фазы апатита должна соответствовать заданной стехиометрии образца.

При содержании в образце МА3 1 мас. % фазы La_2SiO_5 стехиометрия фазы апатита соответствует формуле $La_{9.81}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_{2.47}$. Таким образом, фаза апатита в образце МА3 не сильно отличается по номинальному составу от $La_{9.83}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_{2.5}$ и соответствует структуре апатита с катионными вакансиями и избыточными межузельными ионами кислорода при небольшом изменении их количества. Фаза апатита в образце МА4 при содержании фазы La_2O_3 0.5 мас. % имеет стехиометрию $La_{9.94}(SiO_4)_5(AlO_4)O_{2.41}$, т.е. количество катионных вакансий в ней очень мало, а основным типом дефектов являются избыточные межузельные ионы кислорода, число которых

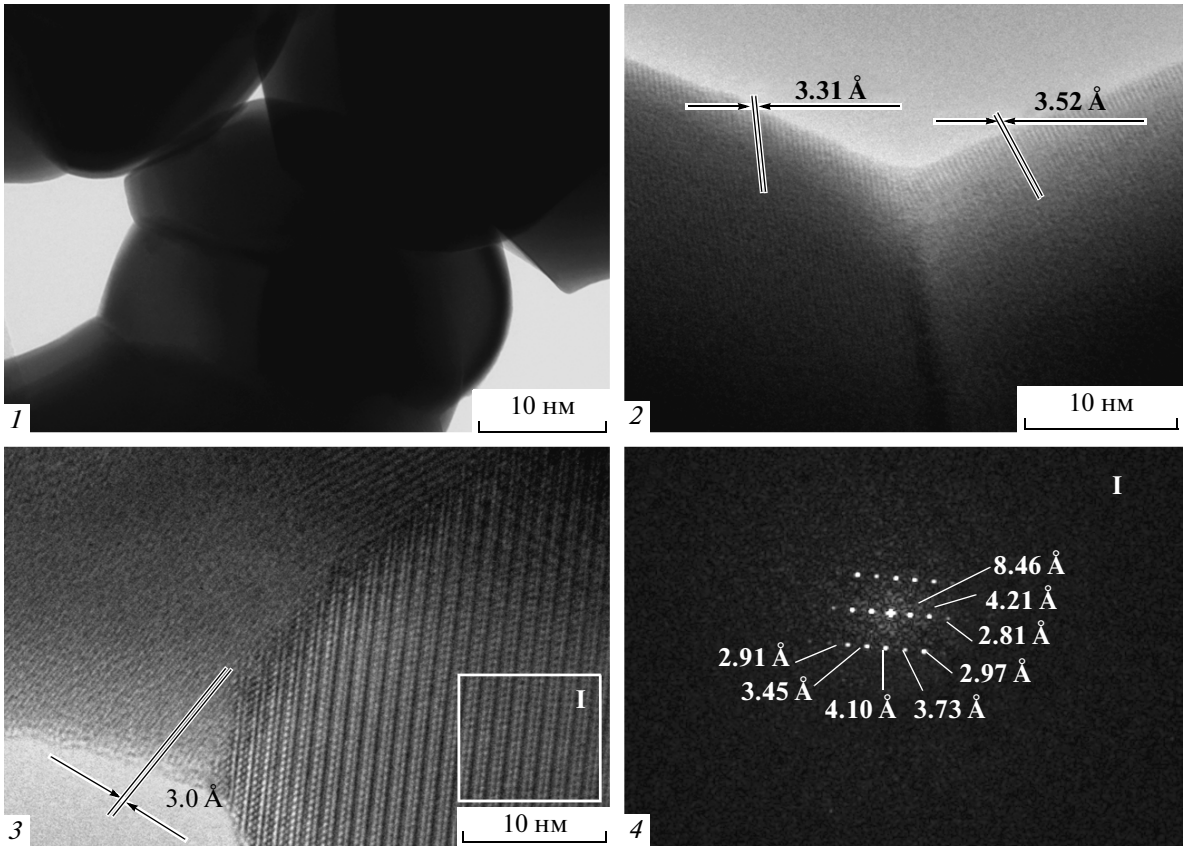

Рис. 2. Типичные микрофотографии образцов МА1 (*1*, *2*) и МА4 (*3*, *4*), полученные методом ПЭМ: *1* – морфология, *2* – кристаллическая решетка МА1, *3* – кристаллическая решетка МА4, *4* – Фурье-преобразование изображения, отмеченного символом “I” на снимке *3*.

близко к тому, которое соответствует оценке стехиометрии фазы апатита в образце МА3.

Электронная микроскопия и низкотемпературная адсорбция азота. Типичные микрофотографии образцов представлены на рис. 2 и 3. Согласно данным ПЭМ, наблюдаемые после диспергирования образца плотные агломераты размером 0.5–3 мкм состоят из сросшихся частиц размером 50–300 нм (рис. 2). При большом разрешении на снимках ПЭМ видна хорошо упорядоченная решетка апатита (рис. 2). Аморфной фазы, как уже отмечалось выше, обнаружено не было, что характерно для образцов, прокаленных при высоких температурах. Кристаллических частиц или доменов примесных фаз, в том числе покрывающих хорошо окристаллизованные частицы с решеткой апатита, которые располагаются по краю плотных агломератов, в образцах МА3 и МА4 также не было обнаружено. Вероятнее всего, фаза примеси сегрегируется на межзеренных границах спеченного поликристаллического силиката лантана в виде отдельных частиц, которые находятся преимущественно внутри непористых агрегатов силиката лантана.

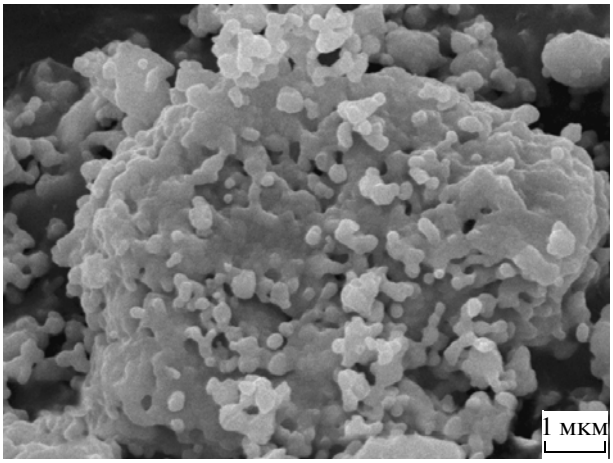

Рис. 3. РЭМ-снимок немодифицированного образца МА1.

Согласно данным РЭМ, образцы состоят из крупных (1–200 мкм) частиц, имеющих корпускулярно-губчатую структуру с высокой степенью слияния и уплотнения субзерен, характерную для оксидной керамики (рис. 3). Результаты, полученные методом РЭМ, хорошо согласуются с данны-

ми по низкотемпературной адсорбции азота, из которых следует, что полученные образцы являются непористыми и обладают очень низкой удельной поверхностью (табл. 1). Образование такой структуры является следствием термического спекания, происходящего в процессе прокаливании образца при 1200°C, которое приводит к зарастанию мест соприкосновения и укрупнению первичных частиц вследствие переноса вещества. При высоком разрешении хорошо видны образующие структуру субзерна размером 100–300 нм.

Инфракрасная спектроскопия. На рис. 4 представлены ИК-спектры полученных образцов в характеристической области. В этой области наблюдается от 7 до 8 полос поглощения (**п.п.**). Во всех спектрах присутствует сильная полоса с максимумом при 906–909 см$^{-1}$, а также полосы с максимумами при 986–988, 537–540, 488–491 и 455–458 см$^{-1}$. В спектре немодифицированного образца отчетливо видны также п.п. с максимумами при 878 и 835 см$^{-1}$. Полосы поглощения в диапазоне 810–1000 см$^{-1}$ обусловлены валентными, а в интервале 400–520 см$^{-1}$ – деформационными колебаниями связей Si–O в изолированных тетраэдрах SiO_4, присутствующих в СЛА [38–42]. Следует отметить, что в спектре образца МА3 дополнительных п.п., вызванных колебаниями связей Si–O в La_2SiO_5 [38, 41], не выявлено, что объясняется слишком малым содержанием примесной фазы.

В ИК-спектрах образцов, модифицированных алюминием, дополнительно появляются п.п. в области 700–850 см$^{-1}$, относительная интенсивность которых возрастает с увеличением количества введенного в образец алюминия. Эти полосы обусловлены валентными колебаниями связей Al–O в изолированных тетраэдрах AlO_4 [41, 42], что служит прямым подтверждением замещения кремния, находящегося в изолированных кремнекислородных тетраэдрах структуры силиката лантана, на алюминий. Других полос, отвечающих колебаниям связей Al–O или Al–O–M (M = = Si, Al, H), не обнаружено. Для примера в табл. 1 представлены величины относительной интенсивности п.п. при ~730 см$^{-1}$. Интенсивность полосы увеличивается в ряду МА1 > МА2 ≈ МА3 > > МА4 > МА5, что отражает изменение мольного отношения Al/Si в СЛА в образцах и согласуется с их составом. Следует также отметить отсутствие в спектрах образцов, полученных методом механической активации, п.п., обусловленных колебаниями связей Fe–O [35, 42]. Это подтверждает отсутствие загрязнений, вызванных истиранием стальной помольной среды при активации образцов в барабане с естественной футеровкой.

При рассмотрении п.п., обусловленных колебаниями Si–O в изолированных тетраэдрах SiO_4, следует отметить, что в спектрах немодифицированных образцов проявляется сложное поглощение в области как валентных, так и деформационных колебаний. Это свидетельствует о расщеплении вырожденных (ν_3, ν_4) колебаний Si–O и о снятии запретов для неактивных колебаний (ν_1, ν_2) [38–42]. Снятие вырождения и запретов обусловлено понижением симметрии T_d в SiO_4 до C_s [41, 42] и, как было показано ранее, связано с наличием в структуре кремниевого апатита точечных дефектов, главным образом, катионных вакансий, вызывающих сильное искажение близлежащих кремнекислородных тетраэдров [38, 39]. При изоморфном замещении кремния на алюминий в структуре апатита в ИК-спектрах соответствующих образцов наблюдается уменьшение интенсивности или исчезновение п.п., обусловленных снятием вырождения с колебаний Si–O, что особенно заметно на п.п. 988 см$^{-1}$ (рис. 4, табл. 1). При этом в спектрах образцов МА2 и МА3 с одинаковым мольным отношением Al/Si (в том числе

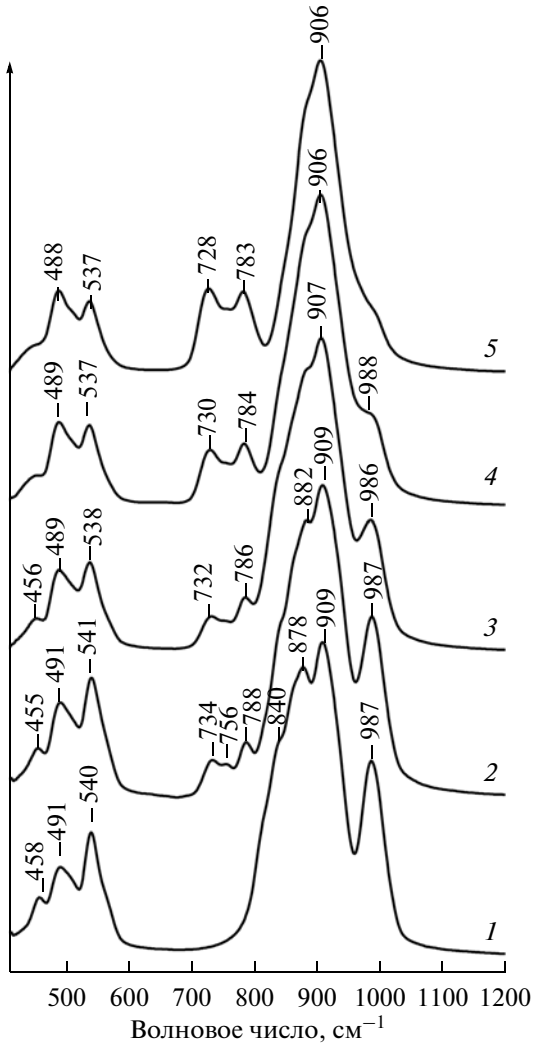

Рис. 4. ИК-спектры образцов МА1 (*1*), МА2 (*2*), МА3 (*3*), МА4 (*4*) и МА5 (*5*).

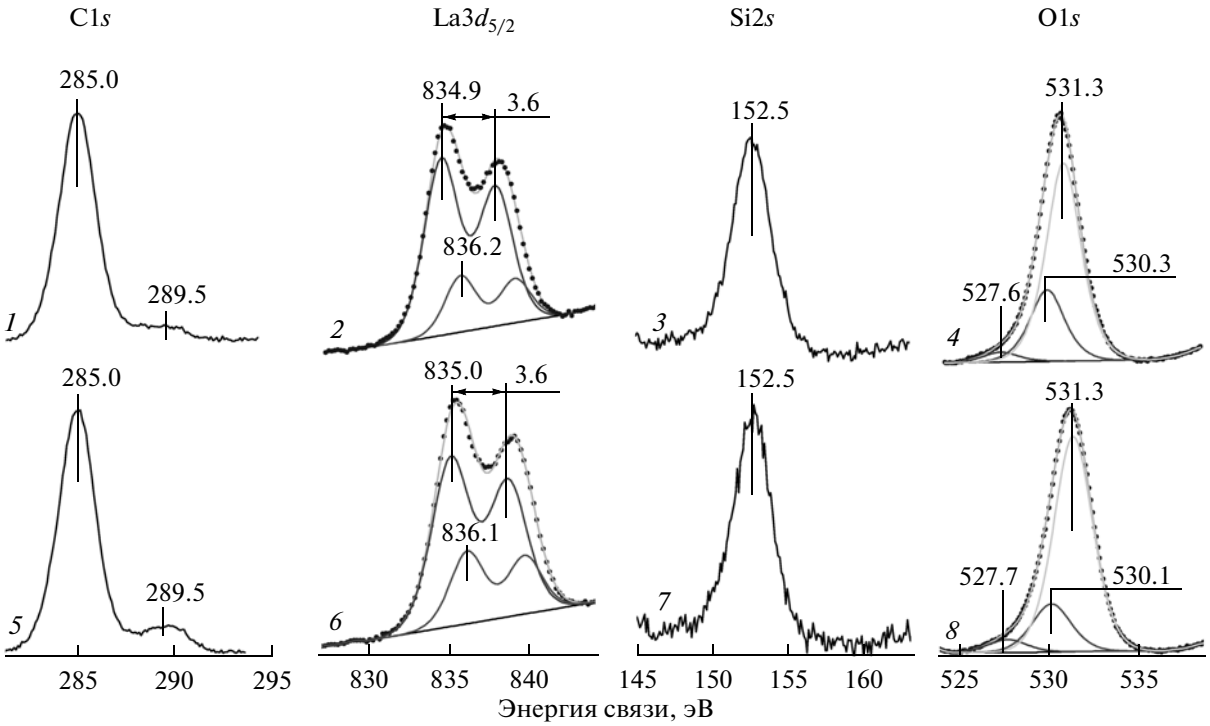

Рис. 5. Типичные РФЭ-спектры уровней C1*s* (*1*, *5*), La3$d_{5/2}$ (*2*, *6*), Si2*s* (*3*, *7*) и O1s (*4*, *8*) образцов MA1 (спектры *1*–*4*) и MA4 (спектры *5*–*8*).

в фазе СЛА), но с разной стехиометрией по мере роста содержания лантана интенсивность соответствующих п.п. заметно падает, что свидетельствует об уменьшении числа катионных вакансий в СЛА. В свою очередь, такое уменьшение в образце MA3 по сравнению со стехиометричной по кислороду структурой СЛА с тем же отношением Al/Si в образце MA2 должно сопровождаться появлением в оксосиликате межузельных ионов кислорода. Наличие в спектре образца MA4 небольшого плеча при 988 см$^{-1}$ согласуется со стехиометрией присутствующего в нем апатита и свидетельствует о том, что в структуре апатита имеется небольшое количество катионных вакансий. В спектре однофазного образца MA5, в котором фаза апатита не содержит катионных вакансий, п.п., обусловленные снятием вырождения, практически отсутствуют. Таким образом, более слабое расщепление колебаний Si–O в ИК-спектрах свидетельствует об изменении числа катионных вакансий в структуре апатита, входящего в состав модифицированных образцов, в соответствии с их заданным составом.

В целом, основываясь на совокупности данных, полученных методами РФА, ПЭМ и ИКС, можно полагать, что состав фазы апатита в образцах изменяется в соответствии с составом образцов: мольное отношение Al/Si в СЛА увеличивается в ряду MA1 < MA2 ≈ MA3 < MA4 < MA5, число катионных вакансий уменьшается в ряду MA1 > MA2 > MA3 > MA4 ≥ MA5, а количество избыточных межузельных ионов кислорода увеличивается в ряду MA1 ≈ MA2 < MA3 ≈ MA4 < MA5. Однако, несмотря на изменение стехиометрии фазы СЛА в исследуемых образцах, присутствие на поверхности примесных фаз, в особенности оксида лантана, может существенно повлиять на их каталитические свойства.

Ввиду сложности изучения спеченных образцов методом ПЭМ и локального характера получаемых данных примесных фаз в образцах MA3 и MA4 обнаружено не было. Поэтому для более объективной оценки состояния поверхности образцов мы провели их исследование методом РФЭС.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Согласно данным РФЭС, на поверхности образцов в заметных количествах присутствуют углерод, лантан, кремний и кислород. Алюминий обнаружен в РФЭ-спектрах на уровне шумов. При тщательном сканировании в условиях низкоэнергетического разрешения в спектрах некоторых образцов удалось зарегистрировать пик Al2*p*, но использовать его для корреляций затруднительно. Типичные спектры уровней C1*s*, La3$d_{5/2}$, Si2*s* и O1*s* на примере образцов MA1 и MA4 представлены на рис. 5, спектры остальных образцов аналогичны. Состав поверхности исследуемых образцов, рассчитанный на основании РФЭ-спектров, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Атомное соотношение элементов в образцах, найденное на основании данных РФЭС, и расстояние между пиками в спектре

Образец	Концентрация, ат. %					Расстояние между пиками, эВ			
	Si	ΣC	C в CO_x	O	La	La3$d_{5/2}$–O1s	Si2s–O1s	Al2p–O1s	La3$d_{5/2}$–Si2s
MA1	5.9	29.9	2.3	47.3	16.9	304.3	378.4	457.0	682.7
MA3	4.6	33.2	3.3	45.9	16.3	304.1	378.5	457.8	682.6
MA4	4.4	29.3	3.5	48.6	17.7	304.2	378.6	457.5	682.8
MA5	4.0	28.4	3.4	49.6	18.0	304.1	378.5	458.0	682.6

Примечание. Суммарное содержание всех элементов принято за 100%. Точность определения положения пика РФЭС составляет ±0.2 эВ.

В спектрах уровня C1s имеется характерное плечо, обусловленное карбонатами, с энергией связи 289.5 эВ (рис. 5). Наличие интенсивного пика с $E_{св}$ = 285.0 эВ указывает на присутствие на поверхности аморфного углерода. Следует отметить, что большое содержание углерода может исказить данные РФЭС о химическом составе вследствие сильного экранирующего эффекта, влияющего на интенсивность линий кислорода, лантана и других элементов.

Спектры уровня La3d претерпевают мультиплетное расщепление, характерное для La^{3+} [43]. Во всех образцах $E_{св}$ уровня La3$d_{5/2}$ составляет 835.1 ± 0.1 эВ, величина спин-орбитального расщепления равна 16.9 эВ, а тонкого расщепления внутри индивидуального спин-орбитального подуровня – 3.6 эВ. Спектры уровня La3$d_{5/2}$ удовлетворительно описываются одним дублетом с расщеплением 3.6 эВ, но наилучший результат дает их описание суммой двух дублетов, как показано на рис. 5. Наличие дополнительного дублета указывает на меньшую степень ионности связи лантана, что, в принципе, согласуется с представлением о структуре исследованных кремниевых апатитов. Энергетическое положение пика в спектре La3$d_{5/2}$ и его расщепление хорошо соответствует литературными данным [44, 45]. Расщепление в спектре La3$d_{5/2}$ уменьшается в ряду соединений оксиды > оксалаты > гидроксиды и сульфаты (4.0 > 3.2 > 3.1 эВ соответственно) [43, 46]. Наблюдаемое расщепление, составляющее 3.6 эВ, должно занимать в этой последовательности место непосредственно за простыми оксидами.

Спектры уровня Si2s всех исследованных образцов представлены одним пиком, линия Si2s занимает положение 152.5 ± 0.1 эВ. Такое значение характерно для кремния в составе силиката лантана [44, 47–49]. В SiO_2 $E_{св}$ уровня Si2s существенно больше, она составляет 153.9–154.6 эВ [44, 47].

Спектры уровня O1s также подобны друг другу и представлены одним асимметричным пиком с $E_{св}$ = 531.0 ± 0.1 эВ. Наилучшим образом они описываются суммой трех пиков (рис. 5). Энергия связи уровня O1s, равная 531.3 ± 0.1 эВ, соответствует $E_{св}$ кислорода в силикате лантана, содержащем связи La–O–Si [44, 49], а также кислорода в составе карбонатных групп [50]. Судя по спектрам углерода C1s, от 14.5 до 22.0% интегральной интенсивности пика с энергией связи 531.3 эВ в спектре O1s определяется наличием на поверхности карбонатных групп. Асимметрия со стороны меньших энергий связи обусловлена, главным образом, наличием пика с энергией 530.3 ± 0.2 эВ. Присутствие небольшого пика с энергией 527.6 ± 0.1 эВ вызвано подсвечиванием материала деталей держателя, подзарядка которых не происходит. Пик с $E_{св}$ = 530.3 эВ также относится к кислороду в составе силиката лантана [47, 49] и обусловлен особенностью структуры кремниевых оксиапатитов, а именно присутствием лантана в кремниевом апатите в двух различных позициях, а также кислорода в составе изолированных тетраэдров и в канале, образованном катионами лантана вдоль оси c решетки. Атомам кислорода в изолированных тетраэдрах SiO_4^{4-} соответствует пик с $E_{св}$ = 531.0 эВ, тогда как энергия связи ионов кислорода, не связанных в тетраэдры, меньше. Для кислорода в составе La_2O_3 характерна еще меньшая энергия связи уровня O1s (528.8–529.6 эВ) [43, 44, 48, 49]. Следует также отметить отсутствие в спектре O1s пика с $E_{св}$ = 532 эВ, характерного для кислорода в La–OH [47, 48].

В целом характер спектров уровней La3d, Si2s и O1s исследованных образцов указывает на однотипность их фазового состава. Чтобы оценить изменения фазового состояния образцов, мы определили разности энергий связи основных линий отдельных компонентов образцов (табл. 2). Из представленных данных видно, что в пределах точности определения расстояния между $E_{св}$ основных линий компонентов остаются неизменными, что указывает на стабильность преобладающего типа решетки образцов. Таким образом, можно полагать, что все образцы имеют однотипный фазовый состав и на их поверхности отсутствуют отдельные фазы La_2O_3 или $La(OH)_3$. Этот вывод со-

Таблица 3. Результаты каталитических испытаний образцов

Образец	Al/Si	T, °C	Конверсия, %		Селективность, %				Выход C_2, %	C_2H_4/C_2H_6
			CH_4	O_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	CO_2		
MA1	0	700	4.0	22.3	0.1	1.8	49.8	48.1	0.07	0.06
		750	6.2	33.0	0.7	3.9	47.6	47.9	0.28	0.18
		800	8.9	45.4	3.4	6.6	48.7	41.3	0.90	0.52
MA2	0.09	700	4.3	21.8	0.1	2.1	52.6	45.2	0.09	0.05
		750	6.5	32.5	0.8	4.3	52.1	42.9	0.33	0.19
		800	9.3	45.0	4.2	7.2	48.6	40.0	1.06	0.58
MA3	0.09	700	8.2	44.0	1.4	9.5	41.7	47.4	0.89	0.15
		750	13.4	69.9	4.0	11.2	34.9	49.8	2.05	0.36
		800	16.7	84.5	6.8	11.1	30.2	51.9	2.99	0.61
MA4	0.20	700	7.4	35.0	0.5	4.0	46.3	49.2	0.33	0.13
		750	11.2	53.9	2.1	7.0	37.2	53.7	1.02	0.30
		800	14.6	71.2	4.9	9.1	30.4	55.6	2.04	0.54
MA5	0.33	700	6.8	35.4	0.2	2.4	43.0	54.4	0.17	0.08
		750	11.5	60.5	1.1	4.0	34.4	60.6	0.58	0.28
		800	14.7	78.3	3.1	5.9	28.6	62.4	1.32	0.53

гласуется со сделанным выше предположением о сегрегации примесных фаз на межзеренных границах спеченного поликристаллического СЛА внутри непористых агрегатов, образованных первичными частицами силиката лантана.

Результаты каталитических исследований

Результаты каталитических исследований приведены в табл. 3. Среди изученных образцов самую низкую активность в реакции ОКМ проявил немодифицированный образец MA1. При 700°C конверсия метана на нем составила 4.0%, а конверсия кислорода 22.3%. При этом суммарная селективность образования углеводородов C_2 равнялась всего 1.9%, а мольное соотношение C_2H_4/C_2H_6 в продуктах – 0.06. С повышением температуры до 800°C конверсия метана возрастала до 8.9%, кислорода – до 45.4%, а суммарная селективность увеличивалась до 10.0% при соотношении $C_2H_4/C_2H_6 = 0.52$.

Каталитическая активность модифицированных образцов в целом была выше, чем немодифицированных (табл. 3). При этом на нестехиометричных по кислородной подрешетке силикатах лантана (образцы M3, M4 и M5) при всех температурах наблюдалось заметное увеличение конверсии метана и кислорода. В то же время на образце M2, содержащем стехиометричный по кислороду апатит, было отмечено незначительное повышение активности, сопровождаемое небольшим увеличением селективности образования углеводородов C_2.

Интересно отметить, что образцы MA2 и MA3 характеризуются одним и тем же отношением Al/Si = 0.09 и различаются лишь стехиометрией фазы апатита. При этом образец M3, состав силиката лантана в котором соответствует структуре апатита, содержащей избыточные межузельные ионы кислорода, обеспечивает наибольшие конверсии метана и кислорода среди исследованных образцов. На нем достигаются также наибольшая селективность образования этана и этилена и соотношение C_2H_4/C_2H_6 в продуктах. При 800°C конверсия метана составила 16.7%, конверсия кислорода – 84.5%, суммарная селективность образования углеводородов C_2 – 17.9%, а мольное соотношение C_2H_4/C_2H_6 – 0.61.

В ряду образцов M3, M4 и M5, содержащих нестехиометричные по кислородной подрешетке силикаты ланатана, с увеличением отношения Al/Si при всех температурах наблюдалось небольшое понижение активности и заметное повышение селективности образования углеводородов C_2. При этом на образцах MA3 и MA4 с ростом отношения Al/Si, которое сопровождается уменьшением числа катионных вакансий в структуре апатита при сохранении примерно одинакового количества избыточных ионов кислорода, отмечалось снижение селективности образования этана и этилена и отношения C_2H_4/C_2H_6. На образцах MA4 и MA5 с уменьшением отношения Al/Si, которое сопровождается сокращением, главным образом, числа избыточных межузельных ионов кислорода в апатите, селективность образования целевых продуктов при близких значениях конверсии метана уменьшалась.

На рис. 6 представлена зависимость выхода углеводородов C_2 от состава исследуемых образцов, что позволяет сравнить их каталитические свойства. При возрастании отношения Al/Si выход углеводородов проходит через максимум, отвечающий образцу MA3 (Al/Si = 0.09), который представляет собой силикат лантана, нестехиометричный по

кислородной подрешетке. Наличие максимума объясняется, по-видимому, заменой части кремния на алюминий. Этот процесс сопровождается изменением стехиометрии апатита и связан с присутствием в структуре апатита избыточных межузельных ионов кислорода. Катионные вакансии в СЛА оказывают не очень большое влияние на каталитические свойства образцов. Так, на образцах MA1 и MA2, отвечающих стехиометричным по кислороду силикатам лантана, при увеличении отношения Al/Si, сопровождающемся небольшим уменьшением числа катионных вакансий, выход углеводородов C_2 изменяется незначительно. На образцах MA2 и MA3 с отношением Al/Si = = 0.09, которые различаются стехиометрией фазы апатита, с увеличением числа избыточных межузельных ионов кислорода и уменьшением числа катионных вакансий в апатите выход углеводородов C_2 в результате одновременного увеличения конверсии метана и селективности образования целевых продуктов значительно повышается.

Таким образом, присутствие в структуре СЛА избыточных межузельных ионов кислорода способствует повышению выхода углеводородов C_2, что согласуется с возможностью образования в кремниевых оксоапатитах, содержащих генетические структурные дефекты, дырочных центров $O^{\bullet-}$ [31, 34], которые рассматриваются как наиболее вероятные активные центры катализаторов ОКМ. Уменьшение выхода углеводородов C_2 на образцах, содержащих нестехиометричные по кислородной подрешетке апатиты, обусловлено, главным образом, снижением селективности образования целевых продуктов (табл. 3) и связано, скорее всего, с увеличением отношения Al/Si в силикате. Это может объясняться возрастанием числа тетракоординированных катионов алюминия на поверхности силиката лантана, которые могут выступать в качестве центров адсорбции слабосвязанных форм кислорода [51], а также повышать кислотность поверхности силикатов [52], способствуя быстрой десорбции продуктов глубокого окисления с поверхности катализатора [3, 4].

Выход углеводородов C_2 на исследованных образцах существенно ниже, чем на других катализаторах [3–5], а также на немодифицированном силикате лантана в работе [17]. Это может быть связано с особенностями текстуры исследованных образцов. Полученные оксиды состоят из крупных частиц, имеющих корпускулярно-губчатую структуру с высокой степенью слияния и уплотнения субзерен, т.е. они представляют собой непористые грубодисперсные порошки. Пористое пространство в них существует только благодаря наличию межчастичного пространства. В слое катализатора межчастичное пространство создается относительно большими межзеренными пустотами, в которых поверхность катализатора мала и поэтому общая скорость расходования метана невелика. В грануле катализатора, полученной посредством прессования порошков, должны присутствовать узкие поры, длина которых может существенно превосходить их диаметр. В таких порах захват метильных радикалов и их окисление на поверхности будет происходить чаще, чем рекомбинация. Подобный эффект, связанный с формированием узких пор в спрессованных образцах, наблюдали в случае катализаторов $BaLa_2O_4$ [53, 54].

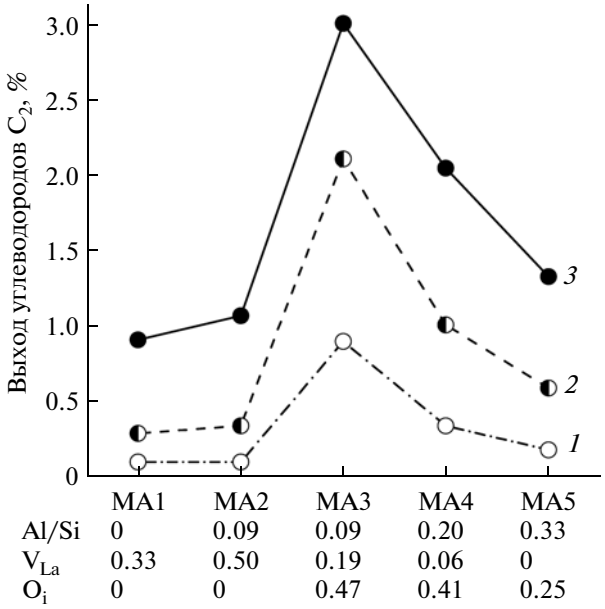

Рис. 6. Влияние состава образца на выход углеводородов C_2 при различных температурах реакции, °C: *1* – 700, *2* – 750, *3* – 800. Символами O_i и V_{La} обозначены межузельные ионы кислорода и катионные вакансии соответственно в структуре апатита.

Итак, в настоящей работе были исследованы особенности структуры, микроструктуры, а также каталитические свойства в реакции ОКМ недопированных и допированных алюминием в позиции кремния СЛА, полученных методом механической активации. Изоморфное замещение кремния алюминием в структуре апатита, которое сопровождается изменением его стехиометрии, выражающимся в появлении избыточных межузельных ионов кислорода в решетке, заметно повышает активность СЛА в реакции ОКМ. Предположительно улучшению каталитических характеристик СЛА способствует увеличение количества дырочных центров $O^{\bullet-}$ на поверхности нестехиометричных по кислороду силикатов, формирующихся в результате активации кислорода на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-90801-мол_рф_нр, Минобрнауки России в рамках госу-

дарственного задания (шифр 3.4429.2011), а также действующей программы “Образование и самообучение на протяжении всей жизни” (the Operational Program “Education and Lifelong Learning”) совместно с Европейским союзом (Европейским социальным фондом) и Греческим национальным фондом в рамках проекта APACELL (Archimedes III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 4205194 USA, 1980.
2. *Fang T., Yet C.* // J. Catal. 1981. V. 69. P. 227.
3. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
4. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1216.
5. *Lunsford J.H.* // Catal. Today. 1990. V. 6. P. 235.
6. *Lunsford J.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1995. V. 34. P. 970.
7. *Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 22.
8. *Ren T., Patel M.K., Blok K.* // Energy. 2008. V. 33. P. 817.
9. *Godini H.R., Xiao S., Jaso S., Stunkel S., Salerno D., Son N.X., Song S., Wozny G.* // Fuel Process. Technol. 2013. V. 106. P. 684.
10. *Меньщиков В.А., Синев М.Ю.* // Катализ в промсти. 2005. № 1. С. 25.
11. *Alka K.-I., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1977.
12. *Ito T., Wang J.-X., Lin C.-H., Lunsford J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5062.
13. *Wang J.-X., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5883.
14. *Rane V.H., Chaudhari S.T., Choudhary V.R.* // J. Nat. Gas Chem. 2010. V. 19. P. 25.
15. *Baidya T., Vegten N., Verel R., Jiang Y., Yulikov M., Kohn T., Jeschke G., Baiker A.* // J. Catal. 2011. V. 281. P. 241.
16. *Papa F., Patron L., Carp O., Paraschiv C., Ioan B.* // J. Mol. Catal. A. Chem. 2009. V. 299. P. 93.
17. *Zhang X.H., Yi X., Zhang J., Xie Z., Kang J., Zheng L.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 10244.
18. *Greish A.A., Glukhov L.M., Finashina E.D., Kustov L.M., Sung J.S., Choo K.-Y., Kim T.H.* // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 28.
19. *Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H., Greish A., Finashina E., Kustov L.* // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 380. P. 28.
20. *Peil K.P., Goodwin J.G., Marcelin G.* // J. Catal. 1991. V. 131. P. 143.
21. *Kalenik Z., Wolf E.E.* // Catal. Today. 1992. V. 13. P. 255.
22. *Lacombe S., Geantet C., Mirodatos C.* // J. Catal. 1994. V. 151. P. 439.
23. *Kalenik Z., Wolf E.E.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 75. P. 1093.
24. *Norby T., Andersen A.G.* // Appl. Catal. 1991. V. 71. P. 89.
25. *Mitoff S.P.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1383.
26. *Tardio M.M., Ramirez R., Gonzalez R.* // Phys. Rev. 2002. V. 66. P. 134202.
27. *Kendrick E., Islam M.S., Slater P.R* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3104.
28. *Leon-Reina L., Losilla E.R., Martinez-Lara M., Bruque S., Aranda M.A.G.* // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1142.
29. *Sansom J.E.H., Richings D., Slater P.R.* // Solid State Ionics. 2001. V. 139. P. 205.
30. *Tolchard J.R., Slater P.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 2008 V. 69. P. 2433.
31. *Shaula A.L., Kharton V.V., Marques F.M.B.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2050.
32. *Marques F.M.B., Kharton V.V.* // Ionics. 2005. V. 11. P. 321.
33. *Subbarao E.C., Maiti H.S.* // Solid State Ionics 1984. V. 11. P. 317.
34. *Mineshige A., Nakao T., Ohnishi Y., Sakamoto R., Daiko Y., Kobune M., Yazawa T., Yoshioka H., Fukutsuka T., Uchimoto Y.* // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 10. P. B1465.
35. *Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Chaikina M., Krieger T., Ishchenko A., Pavlyukhin Y., Petrov S., Argirusis Chr.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 4. P. 589.
36. *Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Chaikina M., Krieger T., Lapina O., Khabibulin D., Ishchenko A., Zaikovskii V., Argirusis Chr., Frade J.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 6. P. 939.
37. *Зырянов В.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 107.
38. *Харламова Т.С.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011.
39. *Kharlamova T., Pavlova S., Sadykov V., Krieger T., Batuev L., Muzykantov V., Uvarov N., Argirusis Chr.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 796.
40. *Торопов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И.* Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги. Л.: Наука, 1971. 172 с.
41. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975. 296 с.
42. *Плюснина И.И.* Инфракасные спектры силикатов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. 190 с.
43. *Uwamino Y., Ishizuka T.* // J. Electron Spectrosc. 1984. V. 34. P. 67.
44. *No S.Y., Eom D., Hwang C.S., Kim H.J.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 024111.
45. *Pisecny P., Husekova K., Frohlich K., Harmatha L., Soltys J., Machajdik D., Espinos J.P., Jergel M., Jakabovic J.* // Mat. Sci. Semicon. Proc. 2004. V. 7. P. 231.
46. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
47. *Gao L.G., Yin K.B., Chen L., Guo H.X., Xia Y.D., Yin J., Liu Z.G.* // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 256. P. 90.
48. *Yang J.K., Park H.H.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 202102.
49. *Kakushima K., Tachi K., Song J., Sato S., Nohira H., Ikenaga E., Ahmet P., Tsutsui K., Sugii N., Hattori T., Iwai H.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 124903.
50. *Lacombe S., Geantet C., Mirodatos C.* // J. Catal. 1994. V. 151. P. 439.
51. *Садыков В.А., Музыкантов В.С., Садовская Е.М., Харламова Т.С., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н., Беспалко Ю.Н., Усольцев В.В., Зевак Е.Г., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Чайкина М.В., Аргирусис Х.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 453.
52. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
53. *Yamagata N., Abe Y., Igarashi K., Ishikawa T., Sahara M., Okazaki S.* // Chem. Lett. 1990. V. 19. № 10. P. 1893.
54. *Yamagata N., Igarashi K., Saitoh H., Okazaki S.* // B. Chem. Soc. Jap. 1993. V. 66. № 6. P. 1799.