

Стекла опытных составов прошли все стадии технологического процесса: от формования заготовок (леек) для наклада до химического полирования накладных изделий. Отмечено, что выход годных изделий увеличился с 56 до 68%, в сравнении с промышленным составом. Особое внимание уделялось формованию крупных изделий с накладом, при этом проблем не зафиксировано.

Таким образом, получены составы накладного стекла, включающие до 65 % промышленного боя хрустальных изделий с накладом. Стекла для накладных хрустальных изделий экспериментальных составов по уровню своих характеристик не уступают составу промышленного стекла, используемому на ПРУП «Борисовский хрустальный завод», причем их внедрение позволит увеличить выход годной продукции и снизить потребление дорогостоящих сырьевых материалов – сурика свинцового, борной кислоты, поташа, красителей, которые не производятся в Республике Беларусь.

### Литература

1 Даувальтер, А.Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла / А.Н. Даувальтер. – М.: Гизлегпром, 1957. – 235 с.

УДК 54-31+537.32+666.654

#### Термоэлектрические свойства слоистых оксидов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ( $M = 3d$ -металл)

Студенты 5 курса 10 гр. ф-та ХТиТ Бусель Т.С., 1 курса 8 гр. ф-та ХТиТ Галковский Т.В.  
Научные руководители – Богомазова Н.В., Клындюк А.И.  
Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Высокие значения электропроводности, термо-ЭДС и низкая теплопроводность слоистого оксида  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  позволяют рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных термоэлектриков [1, 2]. Одним из способов улучшения функциональных свойств (термоэлектрической добротности, химической устойчивости и т.д.) кобальтита  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  является частичное замещение катионов кобальта в его структуре катионами других металлов.

Целью настоящей работы является изучение влияния частичного замещения кобальта другими  $3d$ -металлами на структуру и физико-химические свойства образующихся при этом твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc} - \text{Zn}$ ).

Образцы получали керамическим методом в интервале температур 1133 – 1203 К на воздухе в течение 24 ч по методике [3]. Исходную шихту готовили из карбоната натрия и оксидов  $3d$ -металлов (квалификация не ниже «ч.д.а»). В процессе термообработки образцы теряют часть оксида натрия. Зависимость содержания натрия в керамике  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  от температуры и времени термообработки была изучена в работе [3], в соответствии с результатами которой полученной керамике был приписан состав  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc} - \text{Zn}$ ).

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия),  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) рассчитывали по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К по методикам [3, 4]. Фактор мощности ( $P$ ) образцов находили по формуле  $P = S^2\sigma$ .

Керамику состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$  получить не удалось – образцы полностью разрушались в течение нескольких часов после извлечения из печи; в остальных случаях получалась плотно спеченная керамика, структура которой соответствовала структуре гексагонального

кобальтита натрия  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ , а параметры элементарной ячейки изменялись в пределах  $a = 0,2820 - 0,2850$  нм,  $c = 1,087 - 1,104$  нм, что несколько меньше параметров элементарной ячейки незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $a = 0,2850$  нм,  $c = 1,116$  нм).

Кажущаяся плотность твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}$ ) изменялась в диапазоне  $2,81 - 3,59$  г/см<sup>3</sup> и была несколько ниже, чем для незамещенной фазы  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $\rho_{\text{эксп}} = 3,64$  г/см<sup>3</sup>). Наиболее сильно спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита натрия ухудшалась при частичном замещении кобальта скандием и марганцем в его структуре ( $\rho_{\text{эксп}} = 2,81$  и  $2,85$  г/см<sup>3</sup> для керамики состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  соответственно).

Кристаллиты полученной керамики имели форму пластин, широкой стороной ориентированных преимущественно перпендикулярно оси прессования; размер пластин составлял  $1 - 10$  мкм для образцов  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $10-25$  мкм для образцов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$ . Таким образом, частичное замещение кобальта титаном или цинком в слоистом кобальтите натрия приводит к увеличению степени анизотропии как отдельных кристаллитов, так и керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  в целом.

Зависимость  $\sigma = f(T)$  для базовой фазы  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  и твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ti} - \text{Cu}$ ) носила полупроводниковый ( $\partial\sigma / \partial T > 0$ ), а для  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Zn}$ ) – металлический характер ( $\partial\sigma / \partial T < 0$ ) (рисунок 1а), а величина электропроводности образцов изменялась в пределах  $0,670 - 71,2$  См/см при комнатной температуре и  $8,08 - 55,9$  См/см при 1100 К.

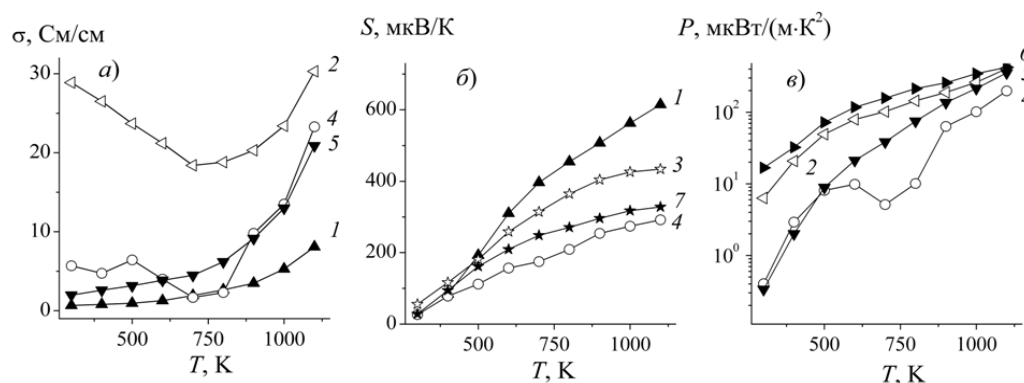


Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  (а), термо-ЭДС  $S$  (б) и фактора мощности  $P$  (в) керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ :  $M = \text{Ti}$  (1),  $\text{Cr}$  (2),  $\text{Mn}$  (3),  $\text{Co}$  (4),  $\text{Ni}$  (5),  $\text{Cu}$  (6),  $\text{Zn}$  (7)

Термо-ЭДС кобальтитов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}$ ) ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Zn}$ ) во всем исследуемом интервале температур была положительна (рисунок 1б), из чего следует, что основными носителями заряда являются «дырки», т.е. изученные кобальтиты представляют собой проводники  $p$ -типа. Электропроводность керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  возрастала при замещении кобальта медью или цинком, практически не изменялась при замещении скандием и уменьшалась при замещении кобальта титаном или марганцем. Замещение кобальта железом (никелем) в  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  приводит к уменьшению, а хромом – к увеличению электропроводности керамики, что, может быть, связано с особенностями ее микроструктуры. Термо-ЭДС керамики возрастала с ростом температуры и немонотонно изменялась при замещении катионов кобальта катионами  $3d$ -металлов (за исключением твердого раствора  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ , термо-ЭДС которого была близка к термо-ЭДС незамещенной фазы  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ) (рисунок 1б). Термо-ЭДС и электропроводность керамики состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  антибатно изменяются при частичном замещении кобальта другими  $3d$ -металлами, что хорошо согласуется с основными закономерностями физической химии твердого тела – рост концентрации основных носителей заряда приводит к увеличению проводимости и уменьшению термо-ЭДС вещества, и наоборот.

Величина фактора мощности исследованной керамики возрастала при увеличении

температуры (рисунок 1в) и немонотонно изменялась при изменении природы замещающего кобальт  $3d$ -металла, при этом максимальной величиной фактора мощности обладали образцы состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$  для которых  $P_{1100} = 355$  мкВт/(м·К<sup>2</sup>) и 423 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) соответственно.

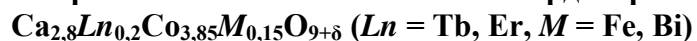
Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.08) и при поддержке и при поддержке БРФФИ (грант X12M–039).

### Литература

1. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // *Physica B.* – 2006. – Vol. 383. – P. 107–110.88.
2. High-temperature electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / P. Liu [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.
3. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова, // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* – 2010. – Вып. XVIII. – С. 9–102.
4. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова, Н. В. Сазанович, Н. С. Красуцкая // *Термоэлектричество.* – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.

УДК 536.413+537.31/32

### Синтез и физико-химические свойства твердых растворов



Студентка 5 курса, 10 группы Колосовская О.Ю.

Научный руководитель – Клындюк А.И.

Белорусский государственной технологический университет  
г. Минск

Одним из приоритетных направлений современной науки и техники является разработка новых термоэлектрических материалов. Применение классических термоэлектрических материалов (теллуридов, антимонидов и др.) ограничено их высокой стоимостью, токсичностью и низкой химической стабильностью на воздухе при повышенных температурах. Это обуславливает необходимость поиска новых оксидных термоэлектриков и методов химической модификации, улучшающих их функциональные характеристики. Одним из перспективных материалов, пригодных для высокотемпературной термоэлектроконверсии, является слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Установлено, что термоэлектрические свойства этого оксида могут быть улучшены при частичном замещении катионов кальция катионами редкоземельных элементов, а катионов кобальта катионами других металлов в его структуре.

В данной работе исследовано влияние совместного частичного замещения катионов кальция и кобальта на кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Er}, \text{M} = \text{Fe, Bi}$ ), синтезированных цитратным методом.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и твердые растворы  $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$  получали цитратным гель-методом. При синтезе образцов готовили растворы нитратов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (х.ч.),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.), растворы нитратов тербия и эрбия получали растворением оксидов  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (х.ч.),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (х.ч.) в концентрированной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$  (ч.д.а.). В заданных объемных соотношениях эти растворы приливали к раствору лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ч.), взятой с 30 %-ым избытком ( $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) / n(\Sigma\text{Me}) \approx 1,3/1$ ). Полученные растворы длительное время