

Студентка 5 курса 10 группы факультета ХТиТ Денисенко М.Д.  
Научные руководители – Клындюк А.И., Красуцкая Н.С.  
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.

Так, замещение кобальта медью приводит к улучшению спекаемости (уменьшению пористости) керамики  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ), увеличению ее электропроводности и термо-ЭДС, при этом наибольшие значения фактора мощности ( $P$ ) –  $3,08 \cdot 10^{-3} \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$  при температуре 1073 К – демонстрирует состав  $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$  [3]. Замещение кобальта цинком в  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) приводит к увеличению пористости, электропроводности и термо-ЭДС керамики, результатом чего является значительное увеличение фактора мощности керамики –  $P_{1073} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$  и  $P_{1073} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$  для  $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{O}_4$  и  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  соответственно [4].

Целью настоящей работы является изучение влияния природы замещающего кобальт  $3d$ -металла в структуре слоистого кобальтита натрия на микроструктуру и термо-ЭДС керамических образцов твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$ ).

Образцы получали керамическим методом в интервале температур 1133 – 1203 К на воздухе в течение 24 ч по методике [5]. Исходную шихту готовили из карбоната натрия и оксидов  $3d$ -металлов (квалификация реагентов не ниже «ч.д.а.»), взятых в соотношении  $\text{Na} : \text{Co} : \text{M} = 0,6 : 0,9 : 0,1$ . 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 [5], в соответствии с результатами которой полученной керамике был приписан состав  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$ ). Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им формы прямоугольных параллелепипедов.

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. Термо-ЭДС керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике, описанной в [5].

После завершения синтеза все образцы, за исключением  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$  были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру слоистого кобальтита натрия. Твердый раствор  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$  получить не удалось – спеченные образцы разрушались после хранения на воздухе в течение нескольких часов.

Значения плотности керамических образцов твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Fe}, \text{Ni} - \text{Zn}$ ) были несколько ниже значения плотности для незамещенной фазы  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $\rho_{\text{эксп}} = 3,65 \text{ г/см}^3$ ) и изменялись в пределах 2,85 – 3,59  $\text{г/см}^3$ . Другими словами, пористость керамики на основе слоистого кобальтита натрия возрастает при частичном замещении кобальта другими  $3d$ -металлами в его структуре, что находится в хорошем

согласии с литературными данными [4].

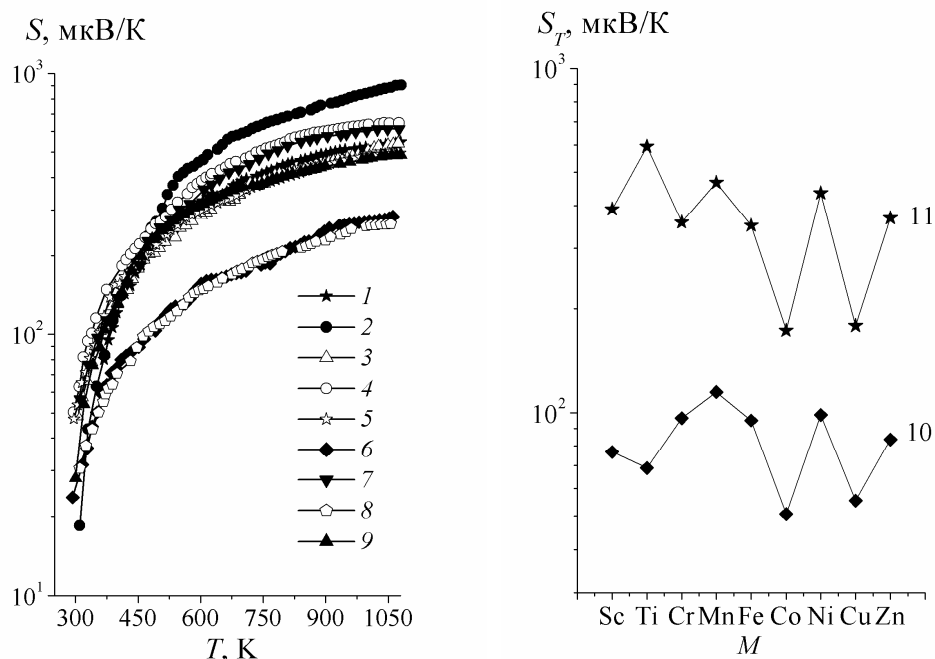


Рисунок – Зависимость коэффициента термо-ЭДС твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc} - \text{Zn}$ ) от температуры и природы замещающего кобальт 3d-металла:  $M = \text{Sc}$  (1), Ti (2), Cr (3), Mn (4), Fe (5), Co (6), Ni (7), Cu (8), Zn (9);  $T = 350$  (10), 700 К (11)

Значения коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) кобальтитов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc} - \text{Zn}$ ) во всем интервале температур были положительными, из чего следует, что основными носителями заряда в них являются дырки, то есть эти оксиды являются проводниками  $p$ -типа. Величина термо-ЭДС керамики возрастала с ростом температуры и 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  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ).

В работе получены керамические образцы твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Fe}, \text{Ni} - \text{Zn}$ ), при помощи электронной микроскопии и денситометрии изучена их микроструктура, на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследована их термо-ЭДС. Показано, что термо-ЭДС керамики определяется соотношением концентраций катионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  в их структуре и спиновыми состояниями этих катионов, которые зависят от природы замещающего катионы кобальта катиона 3d-металла. Установлено, что наиболее эффективным с точки зрения повышения термо-ЭДС является замещение кобальта титаном, марганцем или никелем.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.08) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

#### 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. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  / K. Park [et al.] // J. of Alloys and Comp. – 2006. – Vol. 407 – P. 213–219.
4. K. Park, Enhanced temoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  by adding ZnO / K. Park, J. H. Lee // Materials Letters – 2008. – Vol. 62 – P. 2366–2368.
5. 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.

УДК 665.333.5

### Технология отбеливания рапсового масла

Добранова Н. В.

Научные руководители – Дубоделова Е. В., Шачек Т. М.  
Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Отбеливание – это критическая стадия очистки рапсового масла. Рапсовое масло характеризуется высоким содержанием хлорофилла, который придает ему и продуктам его переработки нежелательную зеленоватую окраску и является катализатором окисления. Удаление пигментов производится на стадии отбеливания, так как последующая обработка приводит к закреплению зеленого цвета. На этапе отбеливания происходит также удаление большого количества продуктов окисления, поэтому особенно важно учитывать параметры окисления перерабатываемого масла: перекисное число и кислотное число. Удаление пигментов является простым визуальным ориентиром, поэтому часто используется как критерий эффективности процесса очистки в целом. Измерение цветности проводят путем сравнения цвета растительных масел с цветом эталонных йодных растворов [1, 2]. Согласно СТБ 1486 цветность рапсового масла, предназначенного для пищевых целей, должна составлять не более 12 мг йода [3]. Выявление нехарактерного цвета масла могут быть связаны с недостаточным отбеливанием.

Параметрами, определяющими эффективность процесса отбеливания рапсового масла, являются: способ отбеливания, температура, продолжительность процесса, фильтрация, а также тип адсорбента и его дозировка [1, 2].

Наиболее эффективным способом адсорбционной очистки масел является вакуумное отбеливание, поскольку для его проведения требуются меньшие затраты времени, глины и более низкие температуры отбеливания [4]. Температуру масла при отбеливании следует поддерживать на как можно более низком уровне, чтобы свести к минимуму процессы порчи продукта, но при этом она должна быть достаточно высокой для достаточной адсорбции примесей. Известно, что оптимальные температуры отбеливания рапсовых масел варьируются между 90 и 110 °С.

Достаточная продолжительность контакта адсорбента с маслом составляет 15–30 мин. При более длительном контакте масло может окислиться, приобрести землистый привкус. После поглощения примесей адсорбентом его нужно удалить из масла прежде, чем он начнет катализировать образование цвета или иные нежелательные реакции. Для удаления жирной отбелочной глины используется метод фильтрования. Для фильтрования, в целях снижения вязкости масла, температуру понижают до 70–80 °С, что позволяет повысить эффективность процесса. По его завершению осадок с фильтра удаляют и повторяют процесс до полного удаления частиц глины [4, 5].

Варьирование всех вышеперечисленных параметров возможно только путем закупки нового дорогостоящего оборудования с модернизацией линии. Поэтому повышенное внимание следует уделить выбору типа адсорбента и его дозировке. В качестве адсорбентов-поглотителей при отбеливании рапсовых масел в основном используют