

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·К²) и 423 мкВт/(м·К²) соответственно.

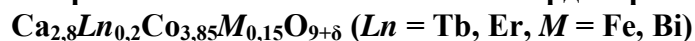
Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.08) и при поддержке и при поддержке БРФФИ (грант X12M–039).

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 Na_xCoO_2 / P. Liu [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.
3. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_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 Tb_2O_3 (х.ч.), Er_2O_3 (х.ч.) в концентрированной азотной кислоте 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

упаривали до образования вязкого фиолетового геля. Гель высушивали при 383 – 393 К на электроплитке до образования розового ксерогеля, который длительное время выдерживали при температуре 433 – 453 К до образования черного порошка, который прокаливали в течении 4 ч при 873 К. Полученный черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые далее отжигали в течение 5 ч при 1123 К с последующим спеканием в течение 8 ч при 1183 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK α -излучение). Тепловое расширение ($\Delta l/l_0$), электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К. Величину фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формулам $P = S^2 \cdot \sigma$.

После заключительной стадии синтеза образцы кобальтита кальция Ca₃Co₄O_{9+ δ} и твердых растворов Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ} (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi) были, в пределах погрешности РФА, однофазными и имели структуру слоистого кобальтита кальция. Значения параметров кристаллической структуры твердых растворов Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ} приведены в таблице 1.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ исследованных образцов в интервале температур 300 – 1100 К были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур твердые растворы Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ} (Ln = Tb, Er, M = Fe, Bi) не претерпевают структурных фазовых переходов. Как видно из данных, представленных в таблице, КЛТР исследованных материалов несколько снижается по сравнению с незамещенной фазой Ca₃Co₄O_{9+ δ} , что обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз при частичном замещении катионов кальция и кобальта в структуре Ca₃Co₄O_{9+ δ} .

Таблица 1 – Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), коэффициента линейного термического расширения (α), и кажущейся плотности (ρ) слоистых оксидов Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ}

Состав	Ca ₃ Co ₄ O _{9+δ}	Ca _{2,8} Ln _{0,2} Co _{3,85} M _{0,15} O _{9+δ}			
		Ln = Tb, M = Fe	Ln = Tb, M = Bi	Ln = Er, M = Fe	Ln = Er, M = Bi
a , нм	0,4830(7)	0,4840(7)	0,4835(5)	0,4833(7)	0,4847(8)
b_1 , нм	0,4562(8)	0,4550(8)	0,4565(6)	0,4356(8)	0,4564(9)
b_2 , нм	0,2812(6)	0,2831(9)	0,2840(9)	0,2820(9)	0,2818(9)
c , нм	1,085(1)	1,078(1)	1,0832(8)	1,085(1)	1,081(1)
β , °	98,28(8)	98,05(8)	98,02(6)	97,78(9)	98,15(9)
V , нм ³	0,237(1)	0,235(1)	0,237(1)	0,237(1)	0,237(1)
b_1/b_2	1,622	1,607	1,607	1,618	1,620
$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	1,28	1,20	1,17	1,17	1,12
ρ , г/см ³	3,18	2,91	2,74	2,8	2,65

Установлено, что кобальтиты Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ} являются полупроводниками p -типа, термо-ЭДС которых увеличивалась с ростом температуры (рисунок a , b). Как видно из рисунка, совместное частичное замещения катионов кальция и кобальта в структуре Ca₃Co₄O_{9+ δ} уменьшает его электропроводность и увеличивает значения его коэффициента термо-ЭДС. Величины фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для кобальтитов Ca_{2,8}Ln_{0,2}Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+ δ} были несколько ниже, чем для незамещенной фазы Ca₃Co₄O_{9+ δ} (рисунок b), за исключением твердого раствора Ca_{2,8}Tb_{0,2}Co_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+ δ} , который продемонстрировал наибольшие значения $P = 0,14$ мВт/(м \cdot К²) при $T = 1100$ К, что на 40% выше, чем для незамещенного кобальтита кальция.

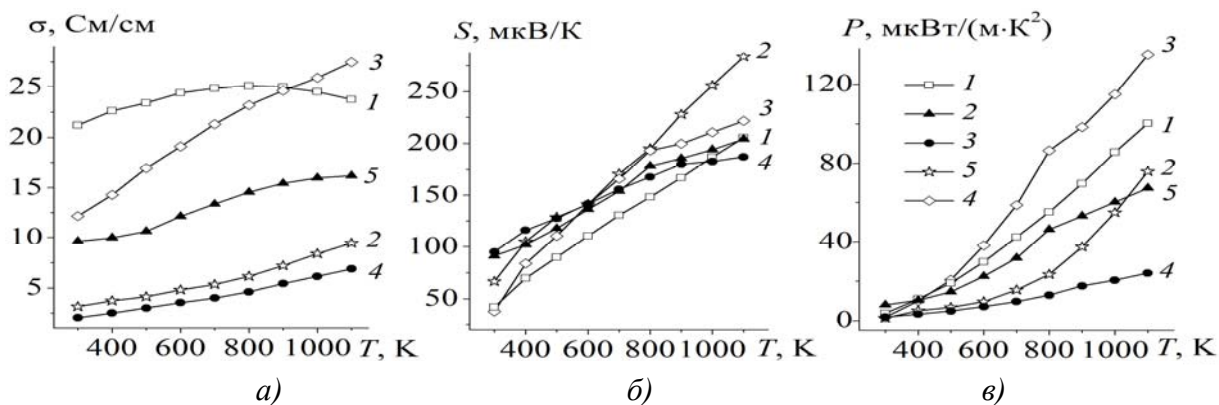


Рисунок 1 – Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (4), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (5)

Таким образом, в работе цитратным методом получена керамика состава $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}, \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$), изучена ее кристаллическая структура, исследованы ее тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Найдено, что синтезированные материалы являются полупроводниками p -типа. Установлено, что фактор мощности кобальтита кальция возрастает при частичном замещении кальция тербием, а кобальта висмутом в его структуре.

УДК 625.7

Термодинамическая оценка процесса прямого восстановления железной руды синтез-газом

Студент гр. 104111 Горбель И.А.

Научный руководитель – Горбунова В.А.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Традиционные металлургические производства, в частности доменный способ получения стали, обладают рядом недостатков: многостадийностью, высокой ресурсоемкостью и энергоемкостью, загрязнением окружающей среды. Поэтому в мире всегда проявлялся интерес к альтернативным металлургическим процессам, одним из которых является процесс прямого восстановления железной руды. В последнее время этот интерес усилился, что связано с истощением запасов качественных коксующихся углей, с увеличением стоимости кокса, с ужесточением экологических требований, а также с постоянно растущими требованиями к качеству металла.

В существующих технологиях прямого восстановления чаще применяется природный газ в качестве топлива и восстановителя (Midrex, Armco, Purofer). Базовыми для свойств железосодержащих продуктов прямого восстановления являются три важных химических фактора: степень металлизации, содержание и форма углерода, содержание и тип примесей. Современные технологии прямого восстановления железа позволяют получать продукт со степенью металлизации выше 96 % и содержанием углерода от 0,5 % до более, чем 3 % (Midrex). В основных процессах прямого восстановления также достигается низкое содержание серы (до 0,003 %), фосфора и других остаточных элементов. Качество железа (далее стали) по содержанию примесей получается очень высоким. Главный недостаток этих технологий - это высокий расход природного газа – до 400 куб. м на 1 тонну восстановленного металла. Значительное удорожание природного газа на мировом рынке