

УДК 621.785.36+537.31

С.В. Курган, аспирант; Г.С. Петров, доцент; А.И. Клындюк, ст. преподаватель

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$

Synthesis of solid solutions $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$) was conducted. Crystal lattice parameters were calculated on the basis of X-ray data. D.c. electrical conductivity measurements of the sintered polycrystalline tablets were carried out in air in the 300–1100 K temperature range by four – probe method. Thermal expansion of the samples was also measured in air at 300–1100 K temperature interval by means of a quartz dilatometer. For all the cobaltites studied electrical conductivity anomalies are observed which are connected with the metal – semiconductor phase transitions, at which considerable electrical conductivity change takes place.

Кобальтиты $ACoO_3$ (A – редкоземельный или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы относительно полно [1–7], причем интерес к ним обусловлен их высокой электропроводностью, особыми магнитными свойствами и заметной электрохимической и каталитической активностью, в связи с чем они интенсивно исследуются во всем мире. Повышенный интерес к кобальтитам связан как с большой научной значимостью получаемых результатов, так и с практическим использованием их в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, а также в качестве материалов керамических мембран для разработки новых экологически чистых эффективных способов получения чистого кислорода из воздуха и устройств (химических реакторов), в которых будут одновременно использоваться их каталитические свойства и мембранное разделение газовых смесей. В кобальтитах лантана, неодима, гадолиния и других редкоземельных элементов в интервале температур 400–900 К наблюдается фазовый переход металл – полупроводник [1]. Однако для твердых растворов кобальтитов типа $Ln'_{1-x}Ln''_xCoO_3$ данные по физико-химическим свойствам (включая область фазовых переходов) практически отсутствуют. Известно, что в твердых растворах на основе соединений оксидов лантаноидов с оксидами других металлов часто наблюдаются непрогнозируемые немонотонные зависимости различных свойств (в частности, электропроводности, термического расширения и др.) от содержания того или иного элемента (или оксида), поэтому представляет несомненный интерес экспериментальное определение физико-химических свойств подобных соединений.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование электропроводности и термического расширения твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$).

Синтез образцов проводили из оксидов неодима, гадолиния, кобальта высокой частоты. Использовали керамическую технологию, заключающуюся в отжиге на воздухе таблетированных образцов соответствующего состава, приготовленных из тщательно перетертых в агатовой ступке (с добавлением этанола) порошков исходных реагентов. Температура и время синтеза различных образцов приведены в табл. 1.

Контроль качества полученных образцов проводили с помощью метода рентгенофазового анализа с использованием $Cu_{K\alpha}$ - или $Co_{K\alpha}$ -излучения. Показано, что все синтезированные образцы были практически однофазными. На основании рентгеновских данных (рис. 1, 2) были рассчитаны параметры кристаллической структуры, приведенные на рис. 3 и в табл. 2. Как видно из результатов рентгеноструктурных исследо-

ваний, все синтезированные кобальтиты обладают структурой перовскита – орторомбической симметрией. Зависимости параметров кристаллической решетки от состава не всегда носят монотонный характер (например, зависимость параметра b от величины x в системе $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$). Параметры a и c для твердых растворов исследованных кобальтитов, как и следовало ожидать, увеличиваются с ростом содержания в твердом растворе иона Nd^{3+} , имеющего больший ионный радиус, чем ион Gd^{3+} .

Таблица 1

Режимы синтеза (температура T , время отжига t) и плотность образцов для измерений электропроводности (d_σ) и термического расширения (d_α)

Образец	T, K	$t, ч$	$d_\sigma \cdot 10^{-3}, кг/м^3$	$d_\alpha \cdot 10^{-3}, кг/м^3$
$NdCoO_3$	1473	10	5,41	5,84
$GdCoO_3$	1473	10	5,32	5,79
$Nd_xGd_{1-x}CoO_3$				
$X = 0,1$	1473	15	5,74	5,65
$X = 0,25$	1473	15	6,09	5,63
$X = 0,5$	1473	15	5,60	5,67
$X = 0,75$	1473	15	5,54	5,43
$X = 0,9$	1473	15	5,42	4,92

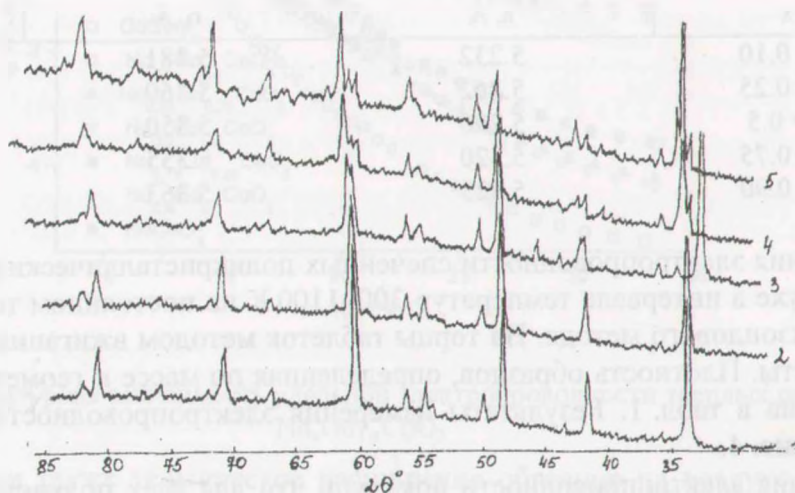


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$ [$x = 0,1$ (1); $x = 0,25$ (2); $x = 0,5$ (3); $x = 0,75$ (4); $x = 0,9$ (5)]

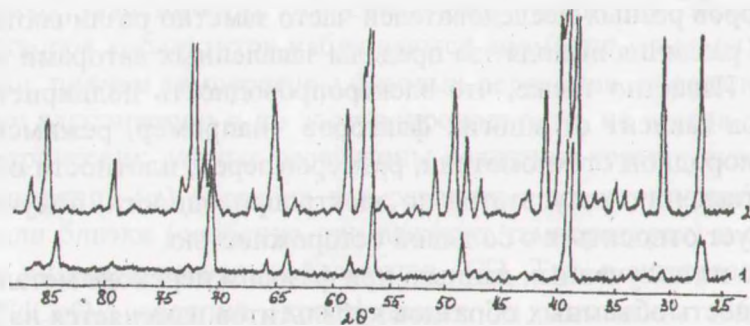


Рис. 2. Рентгенограммы $NdCoO_3$ (1) и $GdCoO_3$ (2)

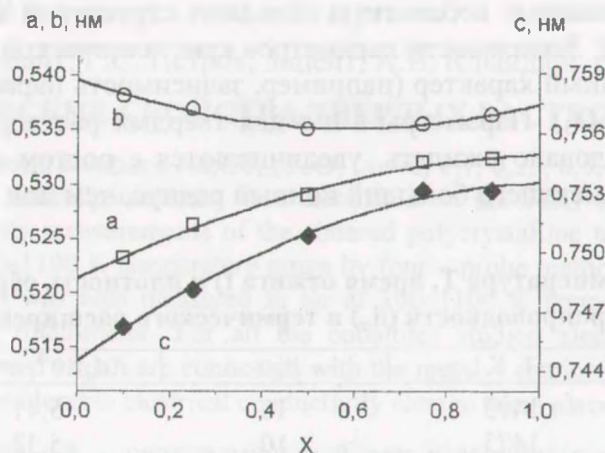


Рис. 3. Параметры кристаллической решетки (a, b, c, нм) твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$

Таблица 2
Параметры кристаллической решетки твердых растворов кобальтитов $Nd_xGd_{1-x}CoO_3$

x	a, Å	b, Å	c, Å
x = 0.10	5.232	5.381	7.462
x = 0.25	5.262	5.369	7.481
x = 0.5	5.290	5.350	7.508
x = 0.75	5.320	5.355	7.531
x = 0.90	5.323	5.363	7.531

Измерения электропроводности спеченных поликристаллических таблеток проводили на воздухе в интервале температур 300–1100 К на постоянном токе с использованием четырехзондового метода. На торцы таблеток методом вжигания наносили серебряные контакты. Плотность образцов, определенная по массе и геометрическим размерам, приведена в табл. 1. Результаты измерения электропроводности образцов представлены на рис. 4.

Измерения электропроводности показали, что для всех полученных кобальтитов обнаружен фазовый переход металл – полупроводник, наблюдаемый в интервале 400 – 800 К. Данный фазовый переход является достаточно размытым. Анализ показал, что литературные данные по электропроводности индивидуальных кобальтитов РЗЭ и их твердых растворов разных исследователей часто заметно различаются между собой [1–7], причем эти различия выходят за пределы заявленных авторами экспериментальных погрешностей. Известно также, что электропроводность поликристаллических оксидных материалов зависит от многих факторов (например, режимов синтеза, чистоты реагентов, кислородной стехиометрии, размеров зерен, плотности образцов и т. д.), поэтому к сопоставлению результатов по электропроводности, полученных различными авторами, следует относиться с большой осторожностью.

Как видно из полученных данных, при фазовом переходе металл – полупроводник электропроводность объемных образцов кобальтитов изменяется на 2–6 порядков, наиболее сильно из индивидуальных кобальтитов – у $GdCoO_3$ (около 6 порядков). Из твердых растворов кобальтитов сильнее изменяется электропроводность $Nd_{0,1}Gd_{0,9}CoO_3$

(около 5 порядков); $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$ (около 5 порядков); $\text{Nd}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3$ (около 5 порядков); $\text{Nd}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CoO}_3$ (около 3 порядков).

Найдено, что температура, отвечающая половине величины полного скачка электропроводности при переходе от полупроводниковой зависимости к металлической, зависит от состава (немонотонная функция) и обычно находится внутри интервала таких температур для крайних составов твердых растворов двойной исследованной системы $\text{NdCoO}_3 - \text{GdCoO}_3$. Наибольшей (и примерно равной) электропроводностью во всем исследованном температурном интервале обладают образцы чистого кобальтита неодима и твердого раствора $\text{Nd}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CoO}_3$. При увеличении содержания гадолиния в твердом растворе электропроводность последнего в целом уменьшается, хотя четкой зависимости не наблюдается.

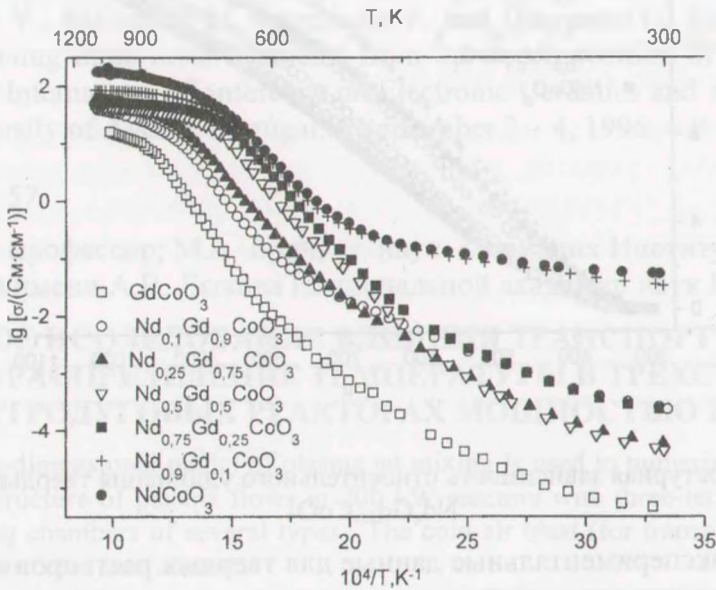


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$

Мы измерили также термическое расширение образцов на воздухе в интервале температур 300–1100 К с помощью кварцевого dilatометра собственной конструкции. Плотность образцов, исследованных dilatометрически, приведена в табл. 1. Результаты измерения термического расширения представлены на рис. 5.

На температурных зависимостях относительного удлинения образцов исследованных твердых растворов кобальтитов наблюдаются аномалии (изломы), связанные с фазовыми переходами, причем температуры фазовых переходов, определенные из данных по термическому расширению и по электропроводности, не всегда совпадали. На основании dilatометрических данных рассчитаны величины термического коэффициента линейного расширения (α) образцов для различных температурных интервалов, которые в общем были близки (особенно при высоких температурах) к соответствующим величинам для индивидуальных кобальтитов РЗЭ. Так, в интервале температур 300–1100 К для NdCoO_3 средний коэффициент α составил $(26,1 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\text{Nd}_{0,1}\text{Gd}_{0,9}\text{CoO}_3 - (25,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\text{Nd}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{CoO}_3 - (23,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3 - (26,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\text{Nd}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{CoO}_3 - (26,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\text{Nd}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{CoO}_3 - (29,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$,

для GdCoO_3 в интервале температур 800–1100 К α равен $(23,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. В литературе имеются данные по термическому расширению индивидуальных кобальтитов РЗЭ. Так, например, в работе [2] для NdCoO_3 в интервале температур 300–1100 К средний коэффициент α составил $(27,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а для GdCoO_3 в интервале температур 800–1100 К он равен $(23,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что в пределах погрешности измерений совпадает с результатами настоящей работы.

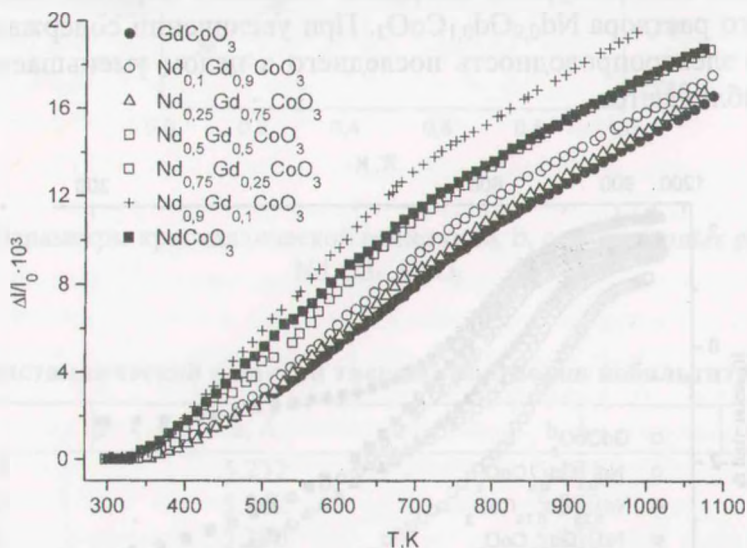


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения твердых растворов $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_3$

Полученные экспериментальные данные для твердых растворов кобальтитов типа $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{CoO}_3$ представляют собой как теоретическую, так и практическую ценность, поскольку позволяют установить связь между строением и свойствами твердых растворов и создать научные предпосылки для разработки новых оксидных материалов с регулируемыми свойствами, а также они могут быть использованы в качестве справочных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625).

Выводы.

1. Керамическим методом синтезированы твердые растворы кобальтитов лантана, неодима, гадолия. Определены параметры их кристаллической решетки, измерены на воздухе температурные зависимости электропроводности объемных образцов и их термического расширения.

2. Для всех исследованных кобальтитов наблюдаются аномалии электропроводности, связанные с фазовыми переходами металл – полупроводник, при которых имеет место значительное изменение электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. — М.: Наука, 1990. — 198 с.

2. Хартон В.В. Дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1993. – 185 с.
3. Голочко С.П., Кононюк И.Ф., Зонов Ю.Г., Ивашкевич Л.С. Структура и свойства твердых растворов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ // Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 829–833.
4. Fondado, Breijo M.P., Rey-Cabezudo C., Sanchez-Andujar M., Mira J., Rivas J., Senaris-Rodriguez M.A. Synthesis, Characterization, magnetism and transport properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – N. 7. – P. 444–447.
5. Yoshii K., Abe H., Nakamura A. Magnetism and transport of $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Eu) // Materials Research Bulletin. – 2001. – N. 36. – P. 1447–1454.
6. Ohtani T., Kuroda K., Matsugami K., Katoh D. Electrical resistivity and thermopower of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ and $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ at elevated temperatures // J. of the European Ceramic Society. – 2000. – N. 20. – P. 2721–2726.
7. Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziante P. and Gusmano G. Rare-earth perovskite-type oxides containing three metal elements from the decomposition of heteronuclear complexes // Abstr. of International Conference on Electronic Ceramics and Application, Electrocera-2000 V, University of Aveiro, Portugal. – September 2 – 4, 1996. – P. 421–424.

УДК 533.915:001.57

Л.И. Красовская, профессор; М.А. Брич, ст. науч. сотрудник Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРАНСПОРТИРУЮЩЕГО ГАЗА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТРЕХСТРУЙНЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ РЕАКТОРАХ МОЩНОСТЬЮ 200 КВТ

A three-dimensional model of plasma jet mixing is used to numerically investigate the thermal structure of plasma flows in 200 kW reactors with three-jet cylindrical and conical mixing chambers of several types. The cold air blast (for transport of dispersed raw material) is taken into account.

Использование реакторов с плазменными теплоносителями помимо уменьшения габаритов оборудования позволяет осуществлять процессы с более глубокой степенью физико-химических превращений исходного сырья. Однако существуют принципиальные трудности для подачи дисперсного сырья непосредственно в зону электрической дуги или в ядро плазменной струи, связанные с высокой вязкостью плазмы и большими скоростями струй на выходе из плазмотронов. Реакторы с несколькими плазменными струями позволяют создавать кинематические схемы, обеспечивающие эффективное смешение и взаимодействие плазмы с сырьем. Камеру смешения обычно располагают в верхней части реактора, за ней следует водоохлаждаемый канал реактора. Дисперсное сырье подают по патрубку питателя через отверстие в центре крышки камеры смешения с помощью холодного транспортирующего газа. Если используют водоохлаждаемый патрубок, то он может быть заглублен в камеру смешения.

Условия формирования плазменного потока в камере смешения и ввода в него частиц сырья во многом определяют эффективность технологического процесса. Так как экспериментально исследовать газодинамику и температурные поля внутри реактора чрезвычайно сложно, целесообразно проводить математическое моделирование плазменных процессов. Наиболее распространенным типом многоструйных плазменных реакторов являются реакторы с цилиндрической или конусной (конической) каме-