

характеристики. Определены режимы варки стекольных шихт и термообработки образцов с глазурными покрытиями.

Экспериментальные составы стекол рекомендуется использовать для получения декоративных окрашенных стеклоизделий (стекла для витражей, вазы, пепельницы), глазурных покрытий – для декорирования печных изразцов, майолики, изделий художественной керамики. Таким образом, на основании проведенных исследований предложен метод комплексной переработки ОВК, позволяющий выделить ванадийсодержащие компоненты с высоким содержанием  $V_2O_5$ , отвечающие требованиям ТУ на данный реагент. Изучена возможность использования выделенных ванадийсодержащих компонентов, а также утилизации твердых остатков после выщелачивания ОВК в качестве импортзамещающих материалов при изготовлении цветных стекол и глазурей.

УДК 544.02/03:546.654 – 3

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук; Г.С.Петров, доц, канд.хим.наук,  
Н.Н. Лубинский, мл. науч. сотр., И.Н. Кандидатова, студ.,  
И.А.Величко, студ. (БГТУ, г. Минск)

### **НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В последние годы возобновился интерес к изучению физико-химических свойств кобальтитов редкоземельных элементов (далее РЗЭ) типа  $LnCoO_3$  (где Ln – редкоземельный элемент), что обусловлено наличием у этих соединений особых свойств (магнитных, электрофизических, каталитических и др.) [1-5] с целью расширения областей их практического использования. При этом наиболее изученными являются индивидуальные кобальтиты РЗЭ, а твердые растворы и нестехиометрические по катиону кобальтиты исследованы в гораздо меньшей степени.

Целью настоящей работы является изучение магнитных и электрофизических свойств ряда твердых растворов кобальтитов лантана, неодима  $LnCo_{1-x}Ga_xO_3$ , а также нестехиометричных по кобальту кобальтитов этих же РЗЭ  $LnCo_{1+x}O_3$ .

Образцы индивидуальных кобальтитов празеодима, твердых растворов  $PrCo_{1-x}O_3$ , ( $x = 0,00; 0,05; 0,1; 0,15$ ), а также кобальтитов-галлатов лантана  $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$  ( $x = 0 \div 1,0$ ), являющихся предметом исследования, синтезировали твердофазным методом из оксидов лантана, кобальта ( $Co_3O_4$ ), галлия. Все реактивы имели квалификацию "х.ч.". Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных

соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50 – 75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5 – 7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5x5 мм<sup>2</sup>, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре DR ADVANCED с использованием  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучения пошаговым методом съемки (с шагом по углу  $2\theta$  – 0,03 градуса и выдержкой в каждой точке 3 сек) в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 80 градусов.

Для идентификации твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS). Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Электропроводность полученных керамических образцов кобальтитов-галлатов лантана измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 300 – 1050 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов, нанесенных тонким слоем на торцевые поверхности образцов размером 5x5x4 мм<sup>3</sup> путем вжигания серебряной пасты.

Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) определяли относительно серебра в интервале температур 300 – 1050 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения (3 – 5) К·мин<sup>-1</sup> при градиенте температур 20 – 25 К на образцах размером 5x5x27 мм<sup>3</sup>.

Результаты измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) образцов кобальтитов-галлатов лантана  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  показывают ее уменьшение на несколько порядков при увеличении степени замещения  $x$  в  $\text{LaCoO}_3$  ионов  $\text{Co}^{3+}$  с частично заполненной 3d-оболочкой ионами  $\text{Ga}^{3+}$  с полностью заполненной 3d-оболочкой, что можно объяснить перескоковым (поляронным) механизмом проводимости (возрастанием эффекта экранирования ионами  $\text{Ga}^{3+}$  и уменьшением вероятности перескока электрона из пары ( $\text{Co}^{3+}\text{e}$ ) на соседние ионы кобальта в присутствии ионов  $\text{Ga}^{3+}$ ). При этом аномалия на температурной зависимости  $\sigma$   $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ , обусловленная размытым фазовым переходом полупроводник – металл в интервале температур 550 – 950 К, постепенно уменьшается с увеличением содержания ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и при  $x > 0,5$  практически отсутствует.

Для образцов системы  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  в интервале температур 300–800 К также присутствует постепенный фазовый переход полупроводник–металл, электропроводность увеличивается на 2–4 порядка. На температурных зависимостях электропроводности можно выделить три участка: 1) область температур, предшествующая резкому увеличению электропроводности (начальная стадия); 2) область температур, в которой электропроводность увеличивается на несколько порядков (активная стадия фазового перехода полупроводник–металл); 3) область температур, в которой рост электропроводности становится незначительным или достигается металлический характер проводимости. Для образцов  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  со значениями  $x \leq 0,5$  на зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  также наблюдается по три линейных участка (низкотемпературный, промежуточный и высокотемпературный).

По тангенсу угла наклона линейных участков зависимости  $\ln \sigma$  от  $T^{-1}$  с помощью метода наименьших квадратов рассчитаны энергии активации электропроводности образцов твердых растворов  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  и  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  для областей низких, промежуточных и высоких температур ( $E_{A1}$ ,  $E_{A2}$ ,  $E_{A3}$  соответственно). По значениям производной  $d \ln \sigma / T^{-1}$  для различных температур определены энергии активации электропроводности ( $E_A$ ) для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) и  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ).

Зависимости  $E_A$  от  $T$  для  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0,7$  и для  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0,15$  имеют максимум, температура которого ( $T_{E_A, \text{макс}}$ ) соответствует температуре перехода полупроводник–металл. Переход совершается не скачком, а постепенно. При температурах выше  $T_{E_A, \text{макс}}$  энергия активации в широком интервале температур уменьшается монотонно, что указывает на постепенное увеличение доли фазы с металлическим характером проводимости. Вероятно, смена знака температурного коэффициента электропроводности от положительного к отрицательному будет наблюдаться при температуре, при которой «полупроводниковая» фаза полностью перейдет в «металлическую».

Были проведены измерения коэффициента термо-ЭДС для системы  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0,5$  в интервале температур 300–1050 К и для системы  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  при  $0 \leq x \leq 0,15$ . Максимальные значения коэффициента термо-ЭДС для  $\text{PrCoO}_3$  несколько меньше чем для стехиометрических соединений. Частичное замещение ионов  $\text{Co}^{3+}$  ионами  $\text{Ga}^{3+}$  приводит к постепенному увеличению температуры, при которой  $S$  меняет знак. При этом наблюдается увеличение максимальной положительной величины  $S$ : от  $0,060 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) до  $0,100 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$  ( $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ ), а также увеличение температуры максимума  $S$  от 500 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 650 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ . Следует отметить, что для ко-

бильтитов с  $0 \leq x \leq 0,3$  температуры положения максимума на зависимости  $S$  от  $T$  практически равны температурам, при которых наблюдается максимум энергии активации электропроводности для этих образцов.

Для исследованной системы в области высоких температур обнаружены участки, где удовлетворительно выполняется соотношение  $S = C - A \cdot \ln \sigma$ , справедливое для полупроводников с одним типом носителей тока. На основании полученных данных для перескокового механизма электропроводности оценена доля ионов  $\text{Co}^{3+}$  ( $y$ ), ответственных за электропроводность. Повышение температуры от 700 до 1000 К приводит к увеличению  $y$ : на 5% для  $\text{LaCoO}_3$  и на 9, 11, 12 % для образцов с  $x = 0,15, 0,20, 0,30$  соответственно. Полученные данные показывают, что не все ионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  являются донорами носителей тока, и при температурах порядка 1000 К таковыми является не более 45% от общего количества ионов в соответствующих ГР. По результатам измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) были рассчитаны значения фактора мощности ( $P$ ).

Для системы  $\text{PrCo}_{1+x}\text{O}_3$  нестехиометрические образцы имеют гораздо большую величину фактора мощности, чем стехиометрические. Максимальное значение фактора мощности достигается для состава с  $x = 0,15$  ( $P_{\text{max}} = 60$  мкВт / ( $\text{K}^2 \cdot \text{м}$ )). Для системы  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$  при увеличении степени замещения максимальное значение фактора мощности сначала увеличивается, достигает максимального значения при  $x = 0,2$   $P = 40$  мкВт / ( $\text{K}^2 \cdot \text{м}$ ) для  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$  и затем уменьшается. Также с увеличением степени замещения  $x$  увеличивается и температура максимума фактора мощности: от 600 К для  $\text{LaCoO}_3$  до 840 К для  $\text{LaCo}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_3$ . Величина фактора мощности ТР  $\text{LaCo}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  во всем исследованном интервале температур возрастает, не достигая максимального значения. Значения, полученные для  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$  и  $\text{PrCo}_{1,15}\text{O}_3$  значительно выше, чем для образцов  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{2,86}$ ,  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{2,95}$  ( $P = 28,2$  и  $9,5$  мкВт / ( $\text{K}^2 \cdot \text{м}$ )), рекомендуемых для практического использования, вследствие чего указанные твердые растворы можно рассматривать как перспективные оксидные термоэлектрические материалы.

Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы при создании новых функциональных оксидных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

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

2 Bhide, V.G. Mössbauer studies of the high-spin-low-spin equilibria and the localized-collective electrons in  $\text{LaCoO}_3$  / V.G. Bhide, D.S. Rajoria, Rao Rama // *Phys. Rev.* 1972. – V. 6, № 3. – P. 1021 – 1032.

3 Radaelli, P.G. Structural phenomena associated with the spin state transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / P.G. Radaelli, S.-W. Cheong // *Phys. Rev. B.* 2002. – V. 66, № 6. – P. 094408-1 – 094408-9.

4 Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / C. Zobel [et al.] // *Phys. Rev. B.* 2002. – V. 66, № 3. – P. 020402-1 – 020402-3.

5 NMR study of the spin state of  $\text{RCoO}_3$  / M. Itoh [et al.] // *Physical B.* – 1999. – V. 259. – P. 902 – 903.

УДК 661

Е.В. Мирончик, асп.; Н.Я. Шишкин, доц., канд. хим. наук;  
Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук; Е.В. Остапенко, мл. науч. сотр.;  
А.А. Комаров, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

## **СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА**

Интерес к диоксиду титана связан с его уникальными физическими и химическими свойствами (сенсорными и каталитическими), биологической совместимостью. Для него, как и для многих фотокатализаторов, остаются нерешёнными такие проблемы, как эффективное использование спектра солнечного излучения и низкая эффективность поглощения излучения. Ограничивающим фактором является не только недостаточное поглощение солнечной энергии вследствие большой ширины запрещённой зоны, но и большие омические потери в объёме полупроводника.

В настоящее время внимание многих исследователей и привлечено к изучению тонкоплёночных материалов с упорядоченной пористой структурой. Применение тонкоплёночных структур перспективно для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии и позволяет избежать нежелательных омических потерь. Решением части проблем связанных с неэффективным поглощением световой энергии является разработка фотоэлектрокаталитических электродных материалов на основе нанотрубок из диоксида титана с заполнением их сенсibiliзирующим материалом на основе наночастиц. Такая структура позволяет эффективно поглощать световое излучение независимо от угла падения к поверхности последнего, создавать развитую поверхность переходных слоёв. Пористые анодные плёнки можно использовать непосредственно в качестве фотоэлектродов, формировать на их основе сложные структуры с гетеропереходами. Перспективно