

Kotsikau D. A., Pankov V. V., Ivanovskaya M. I., Kashevsky B. E., Kashevsky S. B., Prokhorov I. V., Petrova E. G. Nanomaterials based on solid solutions of ferrites for low-frequency magnetic hyperthermia of cancer tumors // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 59.

Conditions of synthesis of low-temperature $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.6 и 4.0 mol. % Co) magnetic phases have been optimized for low-frequency local magnetic hyperthermia of tumors. The samples were obtained by combined hydrolysis of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Co}^{2+})$ salts, and by oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ or $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions. The structure of samples was characterized by XRD, TEM, SEM and IR-spectroscopy. Magnetic measurements were carried out in static and dynamic modes. The influence of the synthesis conditions, composition and structure of Co-doped iron oxides on their magnetic features has been revealed. The samples of $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4.0 % Co, 150 °C) obtained by oxidation of $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_2$ suspension is characterized by specific energy adsorption $W \sim 5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ under applied external magnetic field with $H = 800 \text{ Oe}$.

УДК 537.31/.32+536.413+666.654

Н. С. КРАСУЦКАЯ, А. И. КЛЫНДЮК

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$)

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС, а также низкой теплопроводностью, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков [1]. Термоэлектрические характеристики Na_xCoO_2 улучшаются при увеличении содержания в нем натрия [2, 3], а также при частичном замещении кобальта другими переходными металлами [4, 5]. В работе [6] был синтезирован твердый раствор $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ и показано, что его термо-ЭДС значительно выше, чем для кобальтитов лития (Li_xCoO_2) и натрия (Na_xCoO_2). Таким образом, замещение натрия другими щелочными металлами в Na_xCoO_2 также является способом улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита натрия, в связи с чем синтез материалов $(\text{Na}, \text{M})_x\text{CoO}_2$ (M — щелочной металл, $\text{M} \neq \text{Na}$) и изучение их характеристик представляет значительный интерес для термоэлектрического материаловедения.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния замещения натрия другими щелочными металлами (литием, калием, цезием) в слоистом кобальтите $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ на кристаллическую структуру, физико-химические и термоэлектрические свойства образующихся при этом материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы номинального состава $\text{Na}_{0,6-x}\text{M}_x\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) получали из Na_2CO_3 («ч. д. а.»), Li_2CO_3 («ч.»), K_2CO_3 («ч.»), CsNO_3 («х. ч.») и Co_3O_4 («ч. д. а.») твердофазным методом на воздухе в интервале температур 1133–1203 К по методике, подробно описанной в [7].

Фазовый состав образцов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность (ρ) образцов определяли по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (s) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [8, 9]. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР, α) образцов находили из линейных участков $\Delta l/l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по формуле $P = S^2 s$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе термообработки керамики Na_xCoO_2 часть оксида натрия сублимирует в окружающую среду [10]. Составы керамики после завершения синтеза, рассчитанные на основании ранее опубликованных нами результатов [3, 8], приведены в таблице.

Состав, кажущаяся плотность ($\rho_{\text{эксп}}$), средний коэффициент линейного теплового расширения (α), электропроводность (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактор мощности (P_{1100}) керамики на основе слоистого кобальтита натрия

Состав	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\sigma_{1100}, \text{См/см}$	$S_{1100}, \text{См/см}$	$P_{1100}, \text{мкВт/(м} \cdot \text{K}^2)$
$\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$	3,64	12,2	23,3	289	195
$\text{Na}_{0,37}\text{Li}_{0,18}\text{CoO}_2$	3,52	12,5	21,6	260	146
$\text{Na}_{0,27}\text{Li}_{0,28}\text{CoO}_2$	3,58	12,1	22,6	315	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Li}_{0,37}\text{CoO}_2$	3,37	11,1	10,6	296	93,2
$\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$	3,64	12,6	14,7	427	268
$\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$	2,86	14,3	20,3	199	80,7
$\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$	2,74	14,2	17,6	453	361
$\text{Na}_{0,18}\text{K}_{0,37}\text{CoO}_2$	2,80	14,9	10,0	481	232
$\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,46}\text{CoO}_2$	2,85	13,5	9,64	467	145
$\text{Na}_{0,37}\text{Cs}_{0,18}\text{CoO}_2$	3,21	11,6	27,2	205	115
$\text{Na}_{0,27}\text{Cs}_{0,28}\text{CoO}_2$	3,34	11,7	28,9	279	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Cs}_{0,37}\text{CoO}_2$	3,54	13,6	23,3	318	235
$\text{Na}_{0,09}\text{Cs}_{0,46}\text{CoO}_2$	3,78	12,0	14,6	378	209

Полученная керамика была неоднородной: на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ (рис. 1) помимо рефлексов кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$) наблюдали рефлексы других фаз, идентифицированных нами как LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3 для $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ соответственно [11]; помимо кобальтитов щелочных металлов, порошки содержали небольшое количество Na_2CO_3 и Co_3O_4 [11], которые, согласно [3], образуются в результате частичной деградации поверхности образцов при их взаимодействии с атмосферным CO_2 . Положения рефлексов на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ практически не изменялись при выравнивании соотношения $\text{Na} : \text{M}$ и увеличении времени термообработки. Полученные результаты указывают, что входящие в состав гетерогенной керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ кобальтиты щелочных металлов представляют собой индивидуальные соединения (LiCoO_2 и др.), а не твердые растворы на их основе.

Кажущаяся плотность керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ изменялась в пределах $2,80\text{--}3,78 \text{ г/см}^3$ (см. таблицу) и в целом была меньше, чем для базовой фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($3,64 \text{ г/см}^3$), при этом наименьшее значение плотности имела керамика $(\text{Na}, \text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$. На основании результатов денситометрии и РФА можно сделать заключение о том, что пористость гетерогенной керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ (за исключением образца $\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$) больше, чем однофазного кобальтита натрия, причем наибольшие значения пористости демонстрируют образцы $(\text{Na}, \text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ были практически линейными, а значения ее КЛТР изменялись в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (см. таблицу); наиболее высокими значениями КЛТР характеризуется керамика $(\text{Na}, \text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$, что, по всей видимости, обусловлено ее высокой пористостью.

Проводимость $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ носила полупроводниковый ($\partial s / \partial T > 0$) (рис. 2, а), а $(\text{Na}, \text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $(\text{Na}, \text{Cs})_{0,55}\text{CoO}_2$ — металлический характер ($\partial s / \partial T < 0$) (рис. 2, б, в), при этом величина электропроводности керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Cs}$) была выше, а $(\text{Na}, \text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$ ниже, чем для кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$. В пределах серий $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ уменьшение соотношения $\text{Na} : \text{M}$ приводило к уменьшению электропроводности керамики (см. таблицу).

Величина термо-ЭДС образцов во всем интервале температур была положительна, из чего можно заключить, что образцы $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$, как и

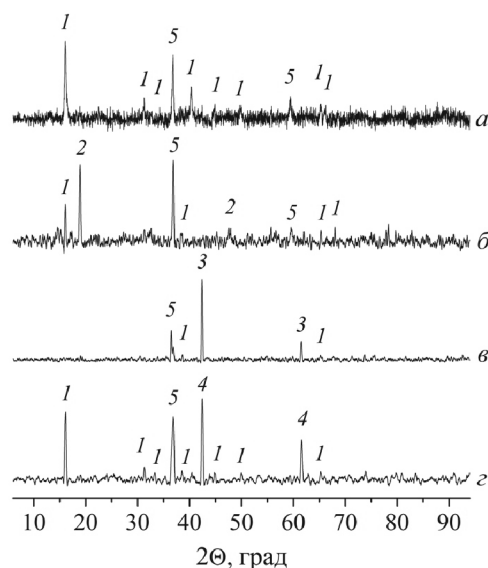


Рис. 1. Рентгенограммы порошков состава $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (а), $\text{Na}_{0,18}\text{M}_{0,37}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}$ (б), K (в), Cs (г)): 1 — $\gamma\text{-NaCoO}_2$; 2 — LiCoO_2

фаза $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, являются полупроводниками p -типа. Термо-ЭДС керамики $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ увеличивалась с ростом температуры (рис. 2, $z-e$), при этом зависимости $S = f(T)$ для образцов $\text{Na}_{0,55-x}\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ($x = 0,18; 0,28; 0,37$) и $\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$ были практически линейными (рис. 2, z, d), а для составов $\text{Na}_{0,55-x}\text{K}_x\text{CoO}_2$ ($x = 0,37; 0,46$) в области 680–1100 К термо-ЭДС практически не зависела от температуры (рис. 2, d).

Термо-ЭДС керамики $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ была в целом выше, чем для кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (за исключением состава $\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$ и образцов $(\text{Na},\text{Cs})_{0,55}\text{CoO}_2$ при температурах ниже 580 К) (рис. 2, d, e), что, по всей видимости, обусловлено гетерогенностью образцов.

Значения фактора мощности керамики $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ возрастали при увеличении температуры и были выше, чем для базовой фазы — кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (рис. 2, $ж-к$) (см. таблицу). При этом наибольшие значения фактора мощности при высоких температурах демонстрировала керамика состава $\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$ — соответственно 268 и 361 мкВт · м⁻¹ · К⁻² при 1100 К, что главным образом обусловлено высокими значениями термо-ЭДС

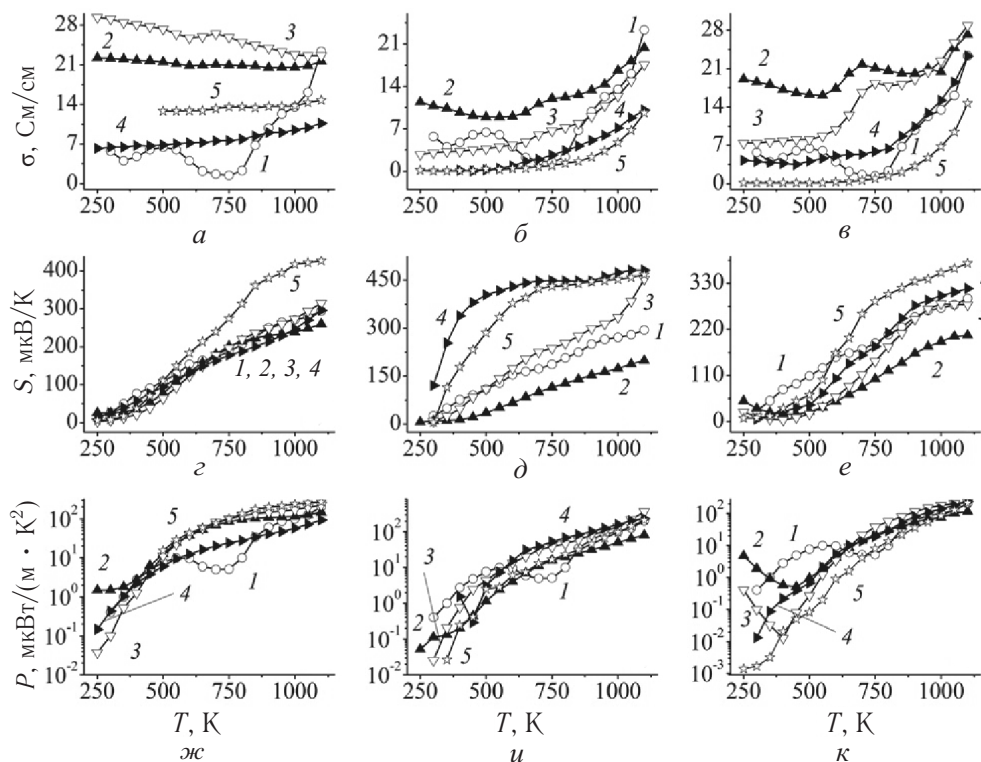


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а–в); термо-ЭДС (S) (z–e); фактора мощности (P) (ж–к); для керамики $(\text{Na},\text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ (а, z, ж); $(\text{Na},\text{K})_{0,55}\text{CoO}_2$ (б, d, и); $(\text{Na},\text{Cs})_{0,55}\text{CoO}_2$ (в, e, к): 1 – $x = 0,00$; 2 – $x = 0,18$; 3 – $x = 0,28$; 4 – $x = 0,37$; 5 – $x = 0,46$

этих образцов. Таким образом, введение оксидов щелочных металлов (Li_2O , K_2O , Cs_2O) в керамику на основе слоистого кобальтита натрия позволяет повысить значения ее фактора мощности, что может быть использовано на практике при разработке новых оксидных термоэлектриков с улучшенными функциональными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы кобальтитов состава $\text{Na}_{0,55-x}\text{M}_x\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $0,18 \leq x \leq 0,46$), установлен их фазовый состав, изучены тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что полученная керамика является неоднородной и состоит из кобальтитов щелочных металлов ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Электропроводность образцов $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) носит полупроводниковый, а $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ — металлический характер, при этом все исследованные материалы являются проводниками p -типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (P) которых возрастают при увеличении температуры и в целом выше, чем для базового кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, что обусловлено гетерогенностью керамики. Максимальное значение фактора мощности демонстрирует керамика $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ — $361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 1100 К, что на 85 % больше, чем для кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. India : Trivandrum, 2002. 255 p.
2. Lee M., Viciu L., Li L. [et al.] // Physica B. 2008. Vol. 403. P. 1564–1568.
3. Красуцкая Н. С., Клындюк А. И., Евсеева Л. Е., Танаева С. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 1. С. 11–15.
4. Terasaki I., Tsukada I., Iguchi Y. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 195106 (7 pages).
5. Park K., Jang K. U. // Materials Letters. 2006. Vol. 60. P. 1106–1110.
6. Ren Z., Shen J., Jiang Sh. [et al.] // J. of Phys.: Condens. Matter. 2006. Vol. 18. P. 379–384.
7. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С. // Свиридовские чтения. 2011. Вып. 7. С. 57–62.
8. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорг. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 99–102.
9. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
10. Cheng J., Sui Y., Fu H. [et al.] // J. Alloys and Comp. 2006. Vol. 407. P. 299–303.
11. The International Center for Diffraction Data. Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Files No. 00-027-0109, 00-029-0996, 00-030-182, 00-043-1003, 00-044-0145.

Поступила в редакцию 15.03.2012.

УДК 537.31/.32+536.413+666.654

Красуцкая Н. С., Клындюк А. И. Синтез и свойства керамики $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 67.

Твердофазным методом получена керамика $(\text{Na}, \text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$), изучены ее фазовый состав, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Все

образцы были неоднородными и состояли из кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 и кобальтитов других щелочных металлов (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Температурные зависимости электропроводности образцов $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) имели полупроводниковый, а $(\text{Na},\text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ — металлический характер. Изученные материалы являлись проводниками p -типа, и значения их термо-ЭДС и фактора мощности (P) увеличивались с ростом температуры. Найдено, что добавление к керамике Na_xCoO_2 оксидов других щелочных металлов улучшает ее фактор мощности; так, для состава $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2 \cdot P_{1100} = 361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, что на 85 % больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Библиогр. 11 назв., ил. 2, табл. 1.

Krasutskaya N. S., Klyndyuk A. I. Synthesis and properties of the $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) ceramics // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 67.

The $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) ceramics has been prepared using solid state reactions method and its phase composition, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF have been investigated. All the samples were multiphase and consisted of sodium cobaltite ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 and other alkaline metals cobaltites (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). The temperature dependences of electrical conductivity of the samples $(\text{Na},\text{M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) had semiconductor character, but $(\text{Na},\text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ ones had metallic character. The materials studied were p -type conductors and their thermo-EMF and power factor (P) values increased at temperature growth. It was found that the addition of other alkaline metal oxides to Na_xCoO_2 ceramics improved its power factor. Thus, $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ ceramics is characterized by $P_{1100} = 361 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ which is 85 % higher than $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ does.

УДК 541.182

Т. Ф. КУЗНЕЦОВА, С. И. ЕРЕМЕНКО

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Целостность пористого кремнезема как дисперсной системы со стабильной связностью структурных элементов проявляется в сочетании пор разного размера: микропор ($D \leq 2 \text{ нм}$), мезопор ($2 \text{ нм} \leq D \leq 50 \text{ нм}$) и макропор ($D > 50 \text{ нм}$) [1]. С ростом однородности мезопор кремнезема, осажденного темплатным методом [2], разница в диаметрах пор не исчезает, а становится существенно меньше. На появление дополнительной микропористости кремнезема при темплатировании указывалось авторами [3]. В то время как методы физической сорбции не дали однозначного заключения о наличии микропор в однородно мезопористом кремнеземе, методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов показали, что микропоры фактически расположены между мезопорами. Из-за