

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ”
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ЧЕРКАСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ БОГДАНА ХМЕЛЬНИЦЬКОГО
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМЕНІ В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАН УКРАЇНИ

II ВСЕУКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ

«АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ ХІМІЇ: ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ» ЗБІРНИК МАТЕРІАЛІВ КОНФЕРЕНЦІЇ



16 травня 2018 р.

м. Житомир

**Житомир
Вид-во ЖДУ ім. І. Франка
2018**

ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ЯК СИРОВИНИ ПРИ ВИЛУЧЕННІ РІДКИХ ТА РОЗСІЯНИХ МЕТАЛІВ

Великонська Н.М.

Національна металургійна академія України, vnatali9@gmail.com

В теперішньому часі металургійна та горно-видобувна промисловість переживає скрутні часи, так як первинні сировинні ресурси постійно зменшуються, а техногенне навантаження постійно зростає, тобто відходи видобувних та підприємств що переробляють постійно збільшуються. Тому, на сучасному етапі розвитку промисловості питання, які пов'язані з екологією та переробкою відходів з отриманням необхідних рідких та розсіяних металів, є актуальним напрямом розвитку науки та новітніх технологій.

Аналіз хімічного та фазового складу техногенних відходів підприємств дозволяє розглядати їх як джерело мінеральної сировини, яка містить цілу низку рідких та розсіяних елементів (наприклад, германію, галію, скандію). Таким чином, необхідно розробляти нові та вдосконалювати існуючі технології, які забезпечать комплексну переробку техногенної сировини.

Для вирішення задачі виділення максимальної кількості германію, галію і скандію із золошлакових відходів проводився [1] термодинамічний аналіз можливості протікання реакцій водного електролізу, а також вилуговування соляною та сірчаною кислотою. Розглянуті системи: метал – вода, метал – соляна кислота – вода, метал – сірчана кислота – вода при нормальних умовах. Для цього були побудовані діаграми Пурбе [2]. Діаграми Пурбе (діаграми стану метал – вода) використовуються для визначення термодинамічних можливостей протікання процесів електрохімічного окислення металів, утворення стійких іонних комплексів, а також вирішення різноманітних питань. Знаючи температуру, рН і Е можливо прогнозувати форму, в якій буде знаходитись той чи інший метал при контакті з реагентами у водному розчині. Крім цього, важливим є розгляд питання стосовно границь стійкості води, тобто визначення області, в якій вода не розкладається на молекулярний водень та кисень.

По результатах проведених робіт дана оцінка технологіям виділення Ge, Ga, Sc з відомих мінеральних джерел, а також розглянута можливість використання зазначених технологій для вилучення необхідних елементів із золошлакових відходів.

1. *Великонская Н.М.* Перспективы использования комбинированных способов извлечения редких и рассеянных металлов из золошлаковых отходов / Н.М. Великонская, В.В. Величко, Ю.Д. Согний, А.П. Мешалкин, А.В. Бабенко // Системные технологии. – 2013. – №2. – С.93 – 105.

2. *Бибешко Г.И.* Использование диаграмм Пурбе для прогнозирования оптимальных условий разделения и определения галогенов в природных объектах. /Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Том 74. - №6. – С. 20 – 25.

МАТЕРІАЛИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ЯДРО/ОБОЛОНКА ТА КОЛОСАЛЬНОЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЮ ПРОНИКНІСТЮ

В'юнов О.І.¹, Решитько Б. А.¹, Давиденко Н.В.¹, Білоус А.Г.¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
vyunov@ionc.kiev.ua

Керамічні матеріали з колосальною величиною (>1000) діелектричної проникності (ϵ) використовуються для створення багатошарових конденсаторів в схемах придушення пульсацій, поділу постійної і змінної складових електричного сигналу, інтегруючих ланцюгах, тощо. Їх перевагою над існуючими електролітичними аналогами є здатність короткочасно тримати високі напруги перевантаження, які багаторазово перевищують номінальні. Значні ϵ можуть бути отримані за рахунок сегнетоелектричних явищ (спонтанної

поляризації, доменної структури та рухомих доменних стінок), формування хвилі зарядової густини, стрибкового механізму провідності, виникнення переходу метал-діелектрик (електрод/зразок), а також різних інтерфейсів в об'ємі матеріалу. В області середніх частот радіодіапазону найвищі ϵ досягаються в матеріалах зі структурою ядро/оболонка, зокрема, в титанаті барію (BaTiO_3), який широко використовується у промисловості (частка ринку – 80-90%). Проте в існуючих матеріалах спостерігаються досить великі діелектричні втрати ($\text{tg } \delta$) і значні температурні залежності параметрів. Тому актуальною є розробка нових типів керамічних конденсаторних матеріалів.

Зараз активно досліджуються титан-вмісні матеріали, зокрема, тверді розчини на основі TiO_2 з домішками типу A_3B_5 ($\text{A}=\text{Al, Ga, In, PЗЕ, B}=\text{Nb, Ta}$) та A_2B_5 ($\text{A}=\text{Zn, Cd, B}=\text{Nb, Ta}$), де складна домішка створює певний розподіл дефектів на границях, сприяючи зниженню втрат. Проте властивості матеріалів складно контролювати. В матеріалах $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (де $\text{A}=\text{Ca, Y, Bi}$) гетеровалентна домішка дозволяє керувати кількістю носіїв заряду та величиною втрат. Матеріали на основі SrTiO_3 з додаванням Mn і Nb характеризуються задовільними характеристиками, але синтез складний. Серед матеріалів, що не містять титан, необхідно згадати BiFeO_3 з домішками La і Co та La_2CuO_4 . можна досягти $\epsilon > 10^4$, проте в першій системі проблемою є високий струм витоку, а в другій - складність синтезу. Ефективними можуть бути матеріали зі структурою ядро/оболонка на основі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$.

Метою даної роботи було з'ясування шляхів впливу на діелектричну проникність твердих розчинів на основі BaTiO_3 (ВТО), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) та визначення перспективних напрямків розробки електрокерамічних матеріалів зі структурою ядро/оболонка.

В титанаті барію для одержання максимальних ϵ фазовий перехід зміщують в область кімнатних температур за рахунок введення ізовалентних домішок Sr , Sn , Zr . Для контролю розміру зерен використовують домішку Ca . Для отримання структури ядро/оболонка отримують напівпровідникові властивості об'єму зерен та діелектричні – границь зерен. Напівпровідникові властивості одержують легуванням донорними домішками або за рахунок спікання у відновній атмосфері, що супроводжується виникненням вакансій кисню і часткового відновлення титану ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$). Діелектричні властивості границі зерен набувають за рахунок окислення в атмосфері повітря під час охолодження, та можуть бути суттєво підсилені домішками 3d-металів, що не входять в структуру BaTiO_3 або сегрегують на поверхні зерен (наприклад, марганець, хром, залізо, тощо). Для практичного використання необхідні значення діелектричної проникності $\epsilon > 10^4$, при цьому втрати не повинні перевищувати $\text{tg } \delta < 0.1$ в частотному діапазоні 1-10 кГц. Для аналізу впливу різних домішок доцільним є використання залежності ϵ ($\text{tg } \delta$), де цільова область позначена штриховкою (рис. 1).

На рис. 1а позначені літературні дані стосовно діелектричних параметрів нелегованого BaTiO_3 , а також твердих розчинів на його основі з домішками різних типів. Як видно з рис. 1а, нелегований титанат барію має малі втрати, але його діелектрична проникність не задовольняє практичні потреби. У вигляді нанокераміки BaTiO_3 за рахунок наближення до фазового переходу ϵ досягає значень $8 \cdot 10^4$, а додаткове введення донорної домішки La доводить до рекордних $3 \cdot 10^5$. Проте одержання нанокераміки на сьогоднішній день є складним технічним завданням. Використання склоутворюючих домішок (SiO_2), а також гетеровалентних домішок, що зміщують фазовий перехід (наприклад, Nd) дозволяє отримати досить високі значення, проте проблема високих втрат залишається.

Окремо треба виділити композитні матеріали на основі металічного нікелю та діелектричного BaTiO_3 . Особливістю такого матеріалу є незначна залежність властивостей від температури (в інтервалі від -55 до 125°C) і частоти (від 100 Гц до 10 МГц).

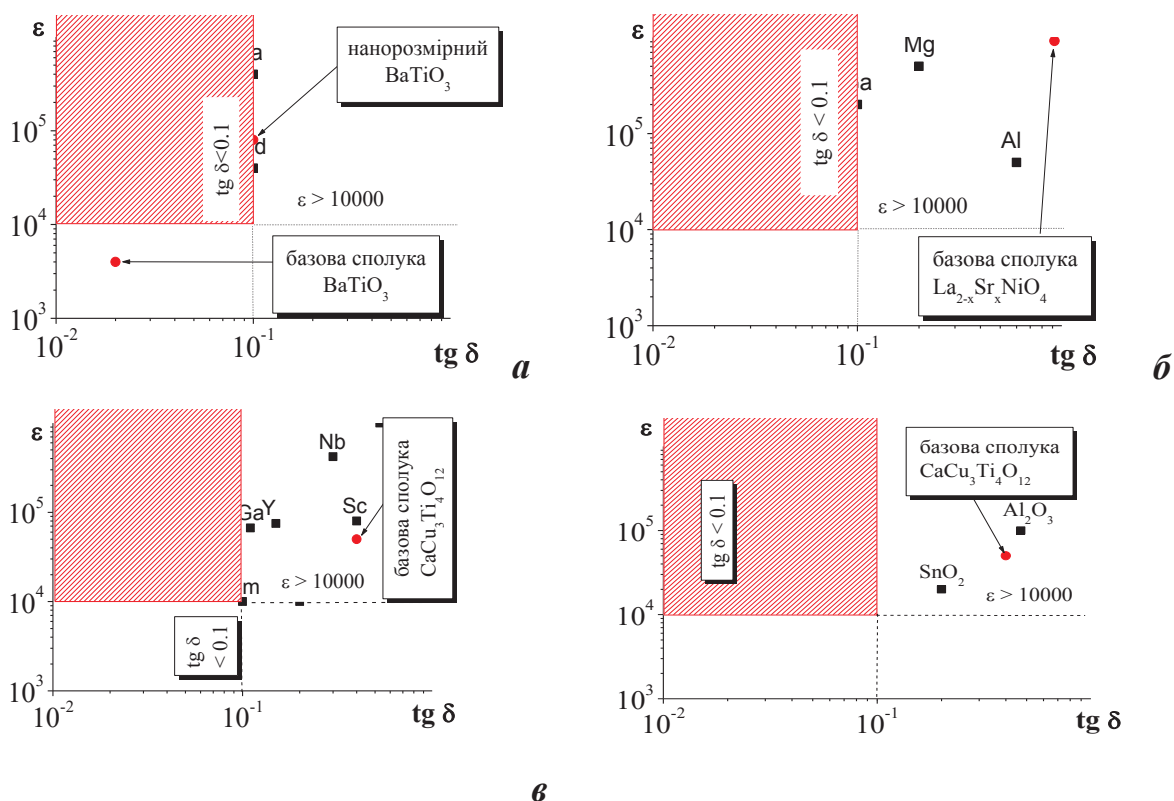


Рис. 1. Діелектричні властивості конденсаторних матеріалів на основі BaTiO_3 (а); $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (б), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ з домішками, що входять в структуру (в); домішки, що розподіляються на границях зерен $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (г). Штрихування відповідає області з необхідними для практики значеннями діелектричної проникності та діелектричних втрат.

В системі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ властивості контролюються переходом метал-напівпровідник, на який впливає киснева нестехіометрія. Останню можна змінювати за рахунок зміни співвідношення $\text{La}:\text{Sr}$, а також шляхом введенням добавок, зокрема, Mg , Al , Ga , Mn . Найкращим поєднанням діелектричних властивостей ($\text{tg } \delta = 0.1$ і $\epsilon = 2 \cdot 10^5$) характеризується матеріал із добавкою Ga^{3+} при $x = 0.3$ (рис. 1б). Автори пояснюють цей факт сегрегацією другої фази, яка збільшує опір границь зерен, а також формує бар'єри для носіїв заряду на границі зразок-електрод.

В системі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ значного покращення властивостей можна досягти як за рахунок гетеровалентного заміщення купруму нікелем, так і введення склоутворюючих домішок бору (рис. 1в і 1г). Йони Ni^{2+} значно впливають на мікроструктуру: вона стає бімодальною, оскільки деякі зерна швидко зростають до ~ 50 мкм. Склоподібний матеріал на основі B_2O_3 сприяє зростанню зерен, ліквідації міжзеренних пор, має високий електричний опір і низький рівень $\text{tg } \delta$ [19].

Отже, як конденсаторний матеріал зі структурою ядро/оболонка найбільше використовуються тверді розчини на основі BaTiO_3 , фазовий перехід якого зміщують до кімнатних температур за рахунок ізовалентних заміщень. Перспективними є дослідження в системі $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, де гетеровалентні заміщення приводять до значного росту зерен, а склоутворюючі домішки сприяють ліквідації міжзеренних пор. В системі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ значного покращення можна очікувати за рахунок домішок, що сегрегують на границях зерен (зокрема, Ga).

Робота проводилась за фінансової підтримки науково-дослідної програма Національної академії наук України "Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва" (Fine Chemicals).