

УДК 536.413:537.31/.32:54–31:54.052:666.654

И.В. Мацукевич, мл. науч. сотр.; А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

В настоящей работе впервые синтезированы дизамериканые твердые растворы на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Vi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Vi}$), определены параметры их кристаллической структуры и изучен комплекс их физико-химических свойств. Установлено влияние частично-го совместного замещения катионов кальция катионами тербия, эрбия и висмута, а катионов кобальта – катионами железа и висмута на кристаллическую структуру, электротранспортные и теплофизические свойства слоистого кобальтита кальция.

Согласно результатам измерения электротранспортных свойств, твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Vi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Vi}$) являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых во всем исследованном интервале температур была ниже (за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Vi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ при $T > 920 \text{ K}$), а термо-ЭДС, в целом, выше, чем для незамещенного кобальтита кальция. Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для исследованных твердых растворов были ниже, чем для незамещенного кобальтита кальция, за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Vi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, который характеризуется наибольшим значением $P = 0,14 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$ при температуре 1100 К, что на 40% выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Экстраполяция температурных зависимостей теплопроводности для исследованной керамики в область высоких температур позволяет получить оценочные значения термоэлектрической добротности для кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,1}\text{Vi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Vi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ равные при 1100 К 0,15, 0,13 и 0,11 соответственно, что на 50, 30 и 10% выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Таким образом, в работе показано, что дизамериканые твердые растворы имеют улучшенные по сравнению с базовой фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ термоэлектрические характеристики, из чего можно заключить, что совместное замещение катионов кальция и кобальта в слоистом кобальтите кальция представляет научный и практический интерес как способ получения термоэлектрической оксидной керамики с улучшенными функциональными характеристиками.