УДК 54–31+666.654

Красуцкая Н.С., мл. научн. сотр.; Чижова Е.А., доц., канд. хим. наук;
Пугачев Е.С., студ. (БГТУ, г. Минск),
Мацукевич И.В., ст. науч. сотр., канд. хим. наук
(ГНУ ИОНХ НАН Беларуси, Минск)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ВИСМУТА

Целью настоящей работы явилась попытка улучшения термоэлектрических свойств слоистого кобальтита кальция путем совместного частичного замещения висмутом кальция и кобальта в его структуре.

Порошки состава $Ca_{3-x}Bi_xCo_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+\delta}$ (x = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5), $Ca_{2,7}Bi_{0,3}Co_{4-y}Bi_yO_{9+\delta}$ (y = 0,2, 0,3) и $Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co_{3,7}Bi_{0,3}O_{9+\delta}$ получали керамическим методом на воздухе в интервале температур 1133–1173 К.

После заключительной стадии синтеза образец $Ca_{2,8}Bi_{0,2}Co_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+\delta}$ был, в пределах погрешности РФА, однофазным, а его структура соответствовала структуре базового кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$. На рентгеновских дифрактограммах остальных образцов, помимо рефлексов основной фазы наблюдались рефлексы примесной фазы $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_x$. Кажущаяся плотность керамики состава $Ca_{3-x}Bi_xCo_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+\delta}$ изменялась в пределах 3,51–4,47 г/см^3, возрастая с ростом x, и была значительно выше, чем для базовой фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (ρ = 2,71 г/см^3). Таким образом, спекаемость материалов на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в шихту оксида висмута Bi_2O_3, причем наибольшее повышение спекаемости наблюдается для неоднофазной керамики.

Полученные в работе материалы являлись полупроводниками p-типа ($\partial\sigma/\partial T > 0$, $S > 0$), при этом характер проводимости фазы $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ вблизи 900 К изменялся от полупроводникового к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), что обусловлено частичным восстановлением образцов с ростом температуры. Величина коэффициента термо-ЭДС керамики $Ca_{3-x}Bi_xCo_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+\delta}$ увеличивалась с ростом температуры и практически не изменялась при увеличении содержания в ней Bi_2O_3. Значения фактора мощности образцов также возрастали при увеличении температуры и с ростом x, достигая наибольшего значения для неоднофазной керамики состава $Ca_{2,5}Bi_{0,5}Co_{3,85}Bi_{0,15}O_{9+\delta}$ – P_{max} = 0.165 мВт/(м·К^2) при T = 1100 К, – что в 165 раза больше, чем для базового слоистого кобальтита кальция при этой же температуре.