

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ И $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$

А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая

Андрей Иванович Клындюк, Наталья Сергеевна Красуцкая \*

Кафедра физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: krasutskaya@belstu.by \*, kns121@rambler.ru\*, klyndyuk@belstu.by, kai\_17@rambler.ru

*Двойные оксиды  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  представляют интерес как промежуточные фазы при получении оксидных термоэлектриков  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  и  $(\text{Ca,Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а также как примесные фазы в гетерогенной керамике на основе слоистых оксидов висмута–кальция. В данной работе керамические образцы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  были получены твердофазным методом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на воздухе в интервале температур 923–1143 К. Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофизического анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD,  $\text{CuK}\alpha$  излучение ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )). Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ) керамики были изучены на воздухе в интервале температур 290–1070 К.  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  кристаллизуется в триклинной сингонии ( $a = 1,01(2) \text{ нм}$ ,  $b = 1,01(5) \text{ нм}$ ,  $c = 1,05 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 116,9(1)^\circ$ ,  $\beta = 107,14(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92,89^\circ$ ,  $V = 0,890 \text{ нм}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 6,47 \text{ г/см}^3$ ),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  – в моноклинной ( $a = 1,664(7) \text{ нм}$ ,  $b = 1,162(1) \text{ нм}$ ,  $c = 1,402(7) \text{ нм}$ ,  $\beta = 134,17(2)^\circ$ ,  $V = 1,945(26) \text{ нм}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 7,13 \text{ г/см}^3$ ), а  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  – в кубической ( $a = 1,021(1) \text{ нм}$ ,  $V = 1,063(16) \text{ нм}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 9,00 \text{ г/см}^3$ ). Значения кажущейся плотности спеченной керамики составили 5,78, 4,82 и 7,42  $\text{г/см}^3$  для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно. Электропроводность исследованных материалов носит полупроводниковый характер, при этом возрастание содержания оксида висмута в керамике приводит к увеличению ее электропроводности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Значения среднего температурного коэффициента линейного расширения составляют  $12,9 \cdot 10^{-6}$ ,  $14,7 \cdot 10^{-6}$  и  $16,0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , энергии активации электропроводности – 1,393, 1,159 и 0,499 эВ, а температур максимума диэлектрических потерь за счет дипольной поляризации – 923, 780 и 681 К для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости фазы  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  обнаружен локальный максимум при температуре 845 К, связанный, очевидно, с частичным разупорядочением диполей в его кристаллической структуре.*

**Ключевые слова:** оксидная керамика, оксид висмута, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, тепловое расширение

## THERMAL EXPANSION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ AND $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ DOUBLE OXIDES

A.I. Klyndyuk, N.S. Krasutskaya

Andrey I. Klyndyuk, Natalie S. Krasutskaya\*

Department of Physical and Colloid Chemistry, Belarus State Technological University, Sverdlova st., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus

e-mail: krasutskaya@belstu.by\*, kns121@rambler.ru \*, klyndyuk@belstu.by, kai\_17@rambler.ru

*Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> double oxides are of interest as intermediate phases at preparation of Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>O<sub>y</sub> and (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> oxide thermoelectrics and as admixtures to the heterogeneous ceramics based on these layered oxides. In this work Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>, and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> ceramic samples were prepared using solid-state reactions method from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in air within the temperature range of 923–1143 K. The crystal structure of the samples was studied by X-ray diffraction (XRD) analysis using Bruker D8 XRD Advance with monochromatic CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Thermal expansion, electrical conductivity ( $\sigma$ ), dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) and dielectric losses ( $\text{tg} \delta$ ) of ceramics were studied in air in the temperature range of 290–1070 K. Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallizes in the triclinic system ( $a = 1.01(2) \text{ nm}$ ,  $b = 1.01(5) \text{ nm}$ ,  $c = 1.05 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 116.9(1)^\circ$ ,  $\beta = 107.14(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92.89^\circ$ ,  $V = 0.890 \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{XRD}} = 6.47 \text{ g/cm}^3$ ), Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> - in the monoclinic one ( $a = 1.664(7) \text{ nm}$ ,  $b = 1.162(1) \text{ nm}$ ,  $c = 1.402(7) \text{ nm}$ ,  $\beta = 134.17(2)^\circ$ ,  $V = 1.945(26) \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{XRD}} = 7.13 \text{ g/cm}^3$ ), and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> - in the cubic one ( $a = 1.021(1) \text{ nm}$ ,  $V = 1.063(16) \text{ nm}^3$ ,  $\rho_{\text{XRD}} = 9.00 \text{ g/cm}^3$ ). Apparent density values of the sintered ceramics are 5.78, 4.82, and 7.42 g/cm<sup>3</sup> for Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>, and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> compounds, respectively. It was found that electrical conductivity of the materials studied had semiconducting character, and increasing in the bismuth oxide content in ceramics leads to the increasing its electrical conductivity, dielectric permittivity, and dielectric losses values. The values of average linear thermal expansion coefficient are equal to  $12.9 \cdot 10^{-6}$ ,  $14.7 \cdot 10^{-6}$ , and  $16.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Activation energy of electrical conductivity are equal to 1.393, 1.159, and 0.499 eV, and temperature of maximum of dielectric losses due to dipole polarization are equal to 923, 780, and 681 K for the Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>, and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> ceramics, respectively. On the temperature dependence of dielectric permittivity of Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> phase the local maximum at 845 K was detected, which is connected, obviously, to the partial disordering of dipoles in its crystal structure.*

**Key words:** oxide ceramics, bismuth oxide, electrical conductivity, dielectric permittivity, dielectric losses, thermal expansion

**Для цитирования:**

Клындюк А.И., Красуцкая Н.С. Тепловое расширение и электрические свойства двойных оксидов Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> и Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub>. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 30–35

**For citation:**

Klyndyuk A.I., Krasutskaya N.S. Thermal expansion and electrical properties of Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> and Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> double oxides. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 30–35

**ВВЕДЕНИЕ**

Образующиеся в квазитройной системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> слоистые кобальтиты Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>O<sub>y</sub> и (Ca,Bi)<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> представляют практический интерес как перспективные материалы для высокотемпературной термоэлектроконверсии [1-3]. Получение этих соединений твердофазным методом протекает через образование ряда промежуточных фаз (Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>, Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> и др.), которые могут также выступать в качестве примесных в гетерогенной керамике на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута-кальция, существенно влияя на ее физико-химические и функциональные свойства. Учитывая это, исследование теплофизических и электрофизических свойств различных двойных оксидов, образующихся в квазитройной системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, представляет значительный научный и практический интерес.

Исследование кристаллической структуры двойных оксидов, образующихся в квазибинарных системах Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, осуществлено в ряде работ [4-8]. Установлено, что соединение Bi<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. симм. *P* $\bar{1}$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 1,0101(3) \text{ нм}$ ,  $b = 1,0130(2) \text{ нм}$ ,  $c = 1,0466(2) \text{ нм}$ ,  $\alpha = 116,86(1)^\circ$ ,  $\beta = 107,18(2)^\circ$ ,  $\gamma = 92,90(2)^\circ$  [5], а Bi<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub> – в моноклинной (пр. гр. симм. *C2/c*):  $a = 1,66130(5) \text{ нм}$ ,  $b = 1,15900(4) \text{ нм}$ ,  $c = 1,39939(4) \text{ нм}$ ,  $\beta = 134,048(1)^\circ$  [6]. Согласно [8], двойной оксид Bi<sub>24</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>39</sub> имеет кубическую структуру (пр. гр. симм. *I*23) и представляет собой фазу переменного состава Bi<sub>24</sub>Bi<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>39</sub> ( $0,9 \leq x \leq 2,0$ ), параметр элементарной ячейки которой для  $x = 1,3$  (Bi<sub>24,7</sub>Co<sub>1,3</sub>O<sub>39</sub>) составляет  $a = 1,01850(3) \text{ нм}$ . Сведения о физико-химических свойствах этих двойных оксидов в ли-

температуре весьма ограничены. В работе [9] установлено, что  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  является полупроводником, энергия активации электропроводности которого равна  $106 \pm 5$  кДж/моль ( $1,10 \pm 0,05$  эВ), а величина среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур 293-973 К составляет  $(13,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Авторы [10] изучили магнитные свойства, электросопротивление и термо-ЭДС, а также тепловое расширение неоднородной керамики состава  $0,77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}-0,23\text{Co}_3\text{O}_4$ .

В настоящей работе твердофазным методом синтезированы двойные оксиды  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ , определены параметры их кристаллической структуры, на воздухе в широком интервале температур исследованы тепловое расширение, электропроводность и диэлектрические свойства этих фаз.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  получали твердофазным методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), взятых в заданных молярных соотношениях. Тщательно перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5-7 мм, которые отжигали на воздухе в течение 12 ч при температурах 1123 К, 923 К и 973 К для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно. После отжига повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110-130 МПа прессовали в виде брусков размером  $5 \times 5 \times 30$  мм и затем спекали на воздухе в течение 12 ч при температурах 1143 К, 993 К и 1013 К для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно. Для измерения электропроводности и диэлектрических свойств из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм, на широких сторонах которых формировали серебряные электроды путем вжигания Ag-содержащей пасты при 1073 К в течение 15 мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). С учетом результатов РФА рассчитывали рентгеновскую плотность ( $\rho_{\text{рент}}$ ) образцов. Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам, а пористость ( $\Pi$ ) спеченной керамики определяли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ . Тепловое расширение образцов изучали на dilatометре DIL 402 PC фирмы NETZSCH (Германия) в температурном диапазоне 300-900 К. Калибровка базовой линии осуществлялась при помощи стандартного образца

кварцевого стекла (NETZSCH). Обработка результатов измерений была проведена при помощи программного средства Netzsch Proteus. Электропроводность (на постоянном ( $\sigma_{\text{DC}}$ ) и переменном токе ( $\nu = 1$  кГц) ( $\sigma_{\text{AC}}$ ) и диэлектрические свойства ( $\nu = 1$  кГц) спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 290-1070 К по методикам, описанным в [11, 12]. Значения энергии активации электропроводности на постоянном ( $E_A$ ) и переменном токе ( $E_a$ ) находили из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После заключительной стадии синтеза образцы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  были, в пределах точности РФА, однофазными, а параметры их кристаллической структуры составили:  $a = 1,01(2)$  нм,  $b = 1,01(5)$  нм,  $c = 1,05$  нм,  $\alpha = 116,9(1)^\circ$ ,  $\beta = 107,14(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92,89^\circ$ ,  $V = 0,890$  нм<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент}} = 6,47$  г/см<sup>3</sup> для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $a = 1,664(7)$  нм,  $b = 1,162(1)$  нм,  $c = 1,402(7)$  нм,  $\beta = 134,17(2)^\circ$ ,  $V = 1,945(26)$  нм<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент}} = 7,13$  г/см<sup>3</sup> для  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ,  $a = 1,021(1)$  нм,  $V = 1,063(16)$  нм<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент}} = 9,00$  г/см<sup>3</sup> для  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ , что, с учетом погрешности эксперимента, находится в хорошем согласии с литературными данными [4-8, 10]. Кажущаяся плотность спеченной керамики составляла 5,78, 4,82 и 7,42 г/см<sup>3</sup> для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно и была наименьшей для образца  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ , который также характеризовался наибольшей пористостью (таблица).

Таблица

Пористость ( $\Pi$ ), температурный коэффициент линейного расширения ( $\alpha$ ), энергия активации электропроводности на постоянном ( $E_A$ ) и переменном токе ( $E_a$ ) керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$

Table. Porosity ( $\Pi$ ), temperature coefficient of thermal expansion ( $\alpha$ ), activation energy of DC ( $E_A$ ) and AC electrical conductivity ( $E_a$ ) of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ , and  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  ceramics

Образец	$\Pi$ , %	$\alpha \cdot 10^6$ , $\text{K}^{-1}$	$E_A$ , эВ	$E_a$ , эВ
$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$	11	12,9	1,393 (735-1020 К)	1,650 (665-970 К)
$\text{Bi}_2\text{CaO}_4$	33	14,7	1,159 (665-950 К)	1,012 (515-950 К)
$\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$	18	16,0	0,499 (540-950 К)	0,572 (450-915 К)

Температурные зависимости относительного удлинения керамики в исследованном интервале температур были близки к линейным, из чего можно заключить, что двойные оксиды  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  в интервале температур 300-900 К на воздухе не претерпевают структурных фазовых переходов, а величина их среднего темпера-

турного коэффициента линейного расширения возрастала при увеличении содержания в образцах оксида висмута (таблица). Величина ТКЛР керамики состава  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ , определенная в настоящей работе –  $(14,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , была несколько выше, чем найденная авторами [9] –  $(13,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что может быть связано с ее относительно высокой пористостью ( $\Pi = 33\%$ ).

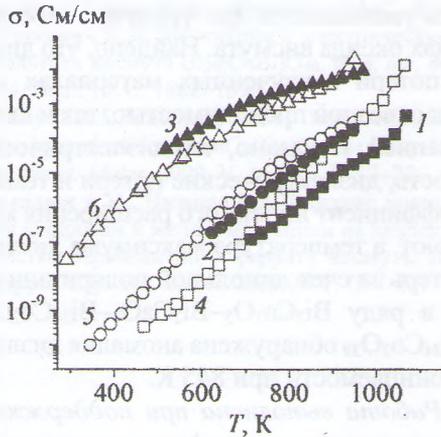


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности на постоянном (1–3) и переменном токе (4–6) керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1, 4),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  (2, 5) и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  (3, 6)  
 Fig. 1. Temperature dependences of DC (1–3) and AC (4–6) electrical conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1, 4),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  (2, 5), and  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  (3, 6) ceramics

Как видно из рис. 1, электропроводность исследованных материалов носит полупроводниковый характер, а ее величина увеличивается в ряду  $\sigma(\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5) < \sigma(\text{Bi}_2\text{CaO}_4) < \sigma(\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39})$ , т.е. при увеличении содержания в образцах оксида висмута. Значения электрической проводимости керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , измеренные на постоянном токе, были ниже ( $\sigma_{DC} < \sigma_{AC}$ ), а для керамики состава  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  – несколько выше, чем на переменном ( $\sigma_{DC} > \sigma_{AC}$ ); причина этого, по всей видимости, заключается в том, что в электропроводность этих образцов заметный вклад вносят примесные фазы ( $\text{CaO}$  для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  для  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ ), в микроличествах располагающиеся на межзеренных границах ( $\sigma(\text{CaO}) < \sigma(\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5)$ ,  $\sigma(\text{Co}_3\text{O}_4) > \sigma(\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39})$ ) [10]. Следует отметить, что значения электропроводности керамики состава  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  (однофазной, в пределах погрешности РФА), полученные в настоящей работе, во всем интервале температур были значительно ниже, чем найденные авторами [10] для гетерогенного материала состава  $0,77\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40} \cdot 0,23\text{Co}_3\text{O}_4$ , содержащего, помимо фазы  $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ , более высокопроводящий оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Величина энергии активации электропроводности исследованных материалов на

постоянном токе была ниже (для образца состава  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  – выше), чем на переменном (таблица), при этом значение  $E_A$  двойного оксида  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ , найденное в настоящей работе (1,159 эВ), было близко к значению, найденному авторами [9] для керамики того же состава (1,10 эВ).

Диэлектрическая проницаемость спеченной керамики увеличивалась с ростом температуры и при увеличении содержания в образцах оксида висмута (рис. 2 а, в), при этом на зависимости  $\epsilon = f(T)$  для образца  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  наблюдалась аномалия в виде локального максимума при температуре 845 К, связанная, очевидно, с частичным разупорядочением диполей в его кристаллической структуре. Уточнение природы этой аномалии требует проведения дополнительных исследований, что и планируется сделать в будущем.

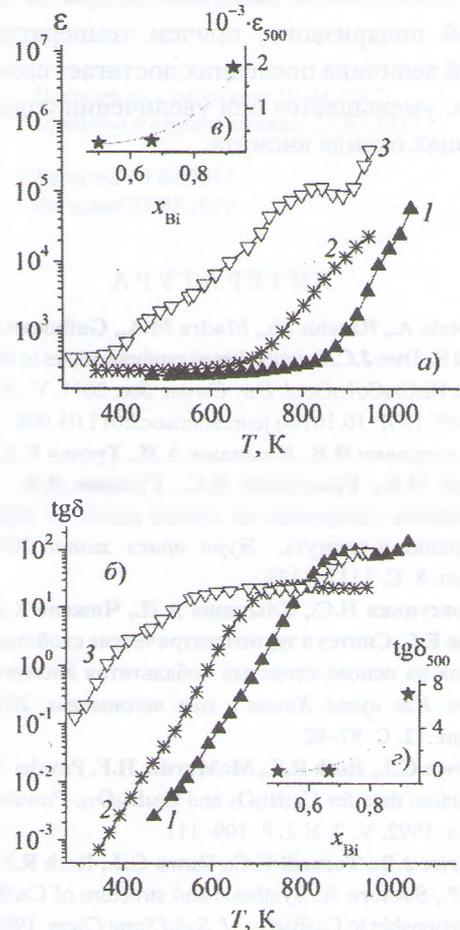


Рис. 2. Температурные (а, б) и концентрационные (в, з) зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) (а, в) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) (б, з) керамических образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  (2) и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  (3):  $x_{\text{Bi}} = n_{\text{Bi}} / (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Ca}} + n_{\text{Co}})$   
 Fig. 2. Temperature (a, б) and concentration (в, з) dependences of dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) (а, в) and tangent of dielectric losses ( $\text{tg}\delta$ ) (б, з) of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  (2), and  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  (3) ceramic samples:  $x_{\text{Bi}} = n_{\text{Bi}} / (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Ca}} + n_{\text{Co}})$

Диэлектрические потери керамики возрастали при увеличении температуры и с ростом содержания в образцах оксида висмута (при  $T < 700$  К) (рис. 2 б, г), причем последнее связано с возрастанием потерь за счет увеличения электрической проводимости образцов. При высоких температурах ( $T > 800$  К) соотношение величин диэлектрических потерь в материалах изменяется:  $\text{tg}\delta(\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5) \approx \text{tg}\delta(\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}) > \text{tg}\delta(\text{Bi}_2\text{CaO}_4)$ . На зависимостях  $\text{tg}\delta = f(T)$  для изученных материалов наблюдался пологий максимум при температурах 923, 780 и 681 К для двойных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  соответственно. Немонотонный ход температурных зависимостей  $\text{tg}\delta$  изученной керамики обусловлен тем, что наряду с потерями на сквозную проводимость в ней наблюдаются заметные потери за счет дипольной поляризации, причем температура, при которой величина последних достигает своего максимума, уменьшается при увеличении содержания в образцах оксида висмута.

## ВЫВОДЫ

Методом твердофазных реакций получена керамика состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ , определены параметры ее кристаллической структуры и пористость, на воздухе исследованы тепловое расширение и электрические свойства. Установлено, что синтезированные материалы являются полупроводниками, величина электропроводности которых возрастает, а энергии активации электропроводности уменьшается при увеличении содержания в образцах оксида висмута. Найдено, что диэлектрические потери в изученных материалах обусловлены как сквозной проводимостью, так и дипольной поляризацией. Показано, что диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и температурный коэффициент линейного расширения керамики возрастают, а температура максимума диэлектрических потерь за счет дипольной поляризации уменьшается в ряду  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ – $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ – $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ . Для фазы  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  обнаружена аномалия диэлектрической проницаемости при 845 К.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C. Solution-based synthesis routes to thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_1\text{O}_x$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1763–1769. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
2. Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красуцкая Н.С., Гусаров В.В. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута. *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117–1123.
3. Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Чижова Е.А., Пугачев Е.С. Синтез и термоэлектрические свойства материалов на основе слоистых кобальтитов висмута и кальция. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 12. С. 87–92.
4. Rawn C.J., Roth R.S., McMurdie H.F. Powder X-ray diffraction data for  $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . *Powder Diffraction.* 1992. V. 7. N 2. P. 109–111.
5. Parise J.B., Torardi C.C., Rawn C.J., Roth R.S., Burton B.P., Santoro A. Synthesis and structure of  $\text{Ca}_6\text{Bi}_6\text{O}_{15}$ : Its relationship to  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . *J. Solid State Chem.* 1993. V. 102. P. 132–139.
6. Natali Sora I., Wong-Ng W., Huang Q., Roth R.S., Rawn C.J., Burton B.P., Santoro A. X-ray and neutron diffraction study of  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ . *J. Solid State Chem.* 1994. V. 109. P. 251–258.
7. Haemers T.A.M., IJdo D.J.W., Helmholdt R.B. Structure Determination of Calcium Dibismuth Tetraoxide. *Mat. Res. Bull.* 1992. V. 27. P. 1243–1248.

## REFERENCES

1. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C. Solution-based synthesis routes to thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_1\text{O}_x$ . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 1763–1769. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
2. Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Krasutskaya N.S., Gusarov V.V. Synthesis and properties of materials based on layered calcium and bismuth cobaltites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 8. P. 1241–1247. DOI: 10.1134/S1070427215080030.
3. Krasutskaya N.S., Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Puhachou E.S. Synthesis and thermoelectric properties of materials based on layered bismuth and calcium cobaltites. *Izv. Vessh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 12. P. 87–92 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165912.5465.
4. Rawn C.J., Roth R.S., McMurdie H.F. Powder X-ray diffraction data for  $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . *Powder Diffraction.* 1992. V. 7. N 2. P. 109–111.
5. Parise J.B., Torardi C.C., Rawn C.J., Roth R.S., Burton B.P., Santoro A. Synthesis and structure of  $\text{Ca}_6\text{Bi}_6\text{O}_{15}$ : Its relationship to  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . *J. Solid State Chem.* 1993. V. 102. P. 132–139.
6. Natali Sora I., Wong-Ng W., Huang Q., Roth R.S., Rawn C.J., Burton B.P., Santoro A. X-ray and neutron diffraction study of  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ . *J. Solid State Chem.* 1994. V. 109. P. 251–258.
7. Haemers T.A.M., IJdo D.J.W., Helmholdt R.B. Structure Determination of Calcium Dibismuth Tetraoxide. *Mat. Res. Bull.* 1992. V. 27. P. 1243–1248.

8. Jankovský O., Sedmidubský D., Sofer Z. Phase diagram of the pseudobinary system Bi–Co–O. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 2699–2704. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2013.04.035.
9. Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Bashkirov L.A., Poluyan A.F., Savitsky A.A., Tichonova L.A. Physicochemical properties of some complex oxides related to the high-temperature superconductors. *High Temperatures – High Pressures*. 1998. V. 30. N 4. P. 489–492.
10. Аплеснин С.С., Удод Л.В., Ситников М.Н., Великанов Д.А., Горев М.В., Молокеев М.С., Галяс А.И., Янушкевич К.И. Магнитные и электрические свойства кобальтита висмута  $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$ . *Физ. тв. тела*. 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1882–1890.
11. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric properties of the layered oxides  $\text{LaBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Влияние замещения висмута неодимом и железа марганцем на диэлектрические свойства перовскитного феррита висмута. *Весті НАН Беларусі. Сер. хим. навук*. 2015. № 1. С. 7–11.
8. Jankovský O., Sedmidubský D., Sofer Z. Phase diagram of the pseudobinary system Bi–Co–O. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 2699–2704. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.035.
9. Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Bashkirov L.A., Poluyan A.F., Savitsky A.A., Tichonova L.A. Physicochemical properties of some complex oxides related to the high-temperature superconductors. *High Temperatures – High Pressures*. 1998. V. 30. N 4. P. 489–492.
10. Aplesnin S.S., Udod L.V., Sitnikov M.N., Velikanov D.A., Gorev M.V., Molokeev M.S., Galyas A.I., Yanushkevich K.I. Magnetic and electrical properties of bismuth cobaltite  $\text{Bi}_{24}(\text{CoBi})\text{O}_{40}$  with charge ordering. *Physics of the Solid State*. 2012. V. 54. N 10. P. 2005–2014. DOI: 10.1134/S106378341210006X.
11. Klyndyuk A.I., Chizhova Ye.A. Thermoelectric properties of the layered oxides  $\text{LaBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). *Funct. Mater.* 2009. V. 16. N 1. P. 17–22.
12. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A. Effect of bismuth substitution by neodymium and of iron by manganese on the dielectric properties of perovskite bismuth ferrite. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. navuk*. 2015. N 1. P. 7–11 (in Russian).

Поступила в редакцию 10.04.2017  
Принята к опубликованию 25.07.2017

Received 10.04.2017  
Accepted 25.07.2017