

А. И. Клындюк, доц., канд. хим. наук;  
Н. С. Красуцкая, мл. научн. сотр.; М. Э. Слижевская, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА–КАЛЬЦИЯ $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ И ВИСМУТА–КОБАЛЬТА $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕ- СКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ ВИСМУТА–КАЛЬЦИЯ

Двойные оксиды висмута–кальция (кобальта)  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  представляют интерес как предшественники при синтезе оксидных термоэлектриков  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а также как примесные фазы в термоэлектрических композитах на основе слоистых оксидов висмута–кальция.

В данной работе 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 были получены керамические образцы двойных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ . Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD,  $\text{CuK}\alpha$  излучение ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )). Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) (на постоянном и переменном ( $\nu = 1 \text{ кГц}$ ) токе), диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и диэлектрические потери ( $\text{tg}\delta$ ) ( $\nu = 1 \text{ кГц}$ , для образца  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  –  $\nu = 0.2\text{--}100 \text{ кГц}$ ) керамики были изучены на воздухе в интервале температур 290–1070 К.

Найдено, что  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  кристаллизуется в триклинной сингонии ( $a = 1.01(2) \text{ нм}$ ,  $b = 1.01(5) \text{ нм}$ ,  $c = 1.05(3) \text{ нм}$ ,  $\alpha = 116.9(1)^\circ$ ,  $\beta = 107.14(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92.89^\circ$ ,  $V = 0.890 \text{ нм}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 6.47 \text{ г/см}^3$ ),  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  – 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 ( $a = 1.021(1) \text{ нм}$ ,  $V = 1.063(16) \text{ нм}^3$ ,  $\rho_{\text{рент}} = 9.00 \text{ г/см}^3$ ), что близко к литературным данным. Кажущаяся плотность спеченной керамики составила 5.78, 4.82 и 7.42  $\text{г/см}^3$  соответственно для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ .

Установлено, что электропроводность изученных материалов носит полупроводниковый характер, причем увеличение содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в керамике приводит к росту 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 на постоянном токе – 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 слабо выраженный максимум при температуре 845 К, связанный, очевидно, с частичным разупорядочением диполей в его кристаллической структуре, а также выраженный размытый максимум, температура которого сильно зависела от частоты электрического поля и составила 437 К, 487 К, 585 К и 656 К при частотах 100 Гц, 1 кГц, 10 кГц и 100 кГц соответственно. Результаты исследования диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  в широком диапазоне частот позволяют предположить, что это соединение является сегнетоэлектрическим релаксором.

Керамика состава  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  была также исследована при помощи комплексной импедансной (КИС) и комплексной модульной спектроскопии (КМС) в интервале частот 100 Гц – 1 МГц и температур 290–590 К. Согласно результатам КИС, электросопротивление керамики определяется электросопротивлением зерен, причем энергии активации внутризеренной проводимости составляет 0.349 эВ. На зависимостях  $Z'' = f(\nu)$  и  $M'' = f(\nu)$  керамики  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  наблюдались максимумы, указывающие на наличие поляризационных процессов. Значения энергии активации релаксации фазы  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$ , найденные на основании данных КИС и КМС, составили 0.351 эВ, что близко к энергии активации ее внутризеренной проводимости (0.349 эВ). Согласно результатам спектроскопических исследований, керамика  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  является электрически гомогенной, а релаксационные процессы в ней описываются в рамках модели Дебая.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rawn, C.J. Powder X-ray diffraction data for  $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  / C.J. Rawn, R.S. Roth, H.F. McMurdie // Powder Diffraction. – 1992. – V. 7. – N. 2. – P. 109–111.
2. Haemers, T.A.M. Structure Determination of Calcium Dibismuth Tetraoxide / T.A.M. Haemers, D.J.W. Ido, R.B. Helmholtz // Mat. Res. Bull. – 1992. – V. 27. – P. 1243–1248.
3. Jankovský, O. Phase diagram of the pseudobinary system Bi–Co–O / O. Jankovský, D. Sedmidubský, Z. Sofer // J. of the Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 2699–2704.