

© Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Чижова Е. А.

## СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$

Белорусский государственный технологический университет,  
Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13А,  
e-mail: kai\_17@rambler.ru

Твердофазным методом синтезирована керамика на основе слоистого кобальтита висмута—кальция с различным содержанием оксида кобальта, установлен ее фазовый состав, исследованы микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Установлено образование в квазибинарной системе  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ — $\text{CoO}_2$  только одного соединения — тройного оксида состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ . Проанализировано влияние содержания оксида кобальта на микроструктуру и физико-химические свойства керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ . Наибольшее значение фактора мощности —  $26,0 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{К}^2)$  при температуре 300 К среди исследованных образцов демонстрирует однофазный керамический образец состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ . Он характеризуется наименьшим значением температурного коэффициента линейного расширения —  $9,72 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** слоистый кобальтит висмута—кальция, оксидные термоэлектрики, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности.

**Введение.** Перспективными материалами для  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов являются слоистые кобальтиты натрия ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ), кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) и висмута—кальция ( $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ), которые характеризуются одновременно высокими значениями электропроводности, термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1—4]. Слоистый кобальтит натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  является фазой переменного состава ( $0,55 \leq x \leq 1,0$ ), структура и свойства которой сильно зависят от  $x$  [1], причем наилучшими термоэлектрическими характеристиками обладает керамика с  $x \approx 0,9$  [5, 6]. Структура моноклинного  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  образована чередующимися слоями  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  и  $[\text{CoO}_2]$ ; параметры  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  обоих слоев одинаковы, параметр  $b$  отличается ( $b_1 : b_2 \approx 1,62$ , где  $b_1$  и  $b_2$  — значения параметров в направлении оси  $b$  слоев  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  и  $[\text{CoO}_2]$  соответственно). Слоистый кобальтит кальция представляет собой несоизмерную фазу, формула которой имеет вид  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1,62}$  или, упрощенно,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [3]. Кобальтит висмута—кальция также кристаллизуется в моноклинной сингонии, а его структура, как и структура  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , образована чередующимися слоями  $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5]$  (структурный тип  $\text{NaCl}$ ) и  $[\text{CoO}_2]$  (структурный тип  $\text{CdI}_2$ ), параметры периодичности которых в направлении оси  $b$  отличаются, в результате чего данное соединение также представляет собой несоизмерную фазу, формула которой записывается как  $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1,69}$  или, упрощенно,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  [4, 7]. В ряде работ слоистому кобальтиту висмута—кальция приписывается состав, отличный (и порой значительно) от  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ :  $\text{Bi}_{1,7}\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  [8],  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ,

Поступило 27 апреля 2017 г.

[9, 10],  $\text{Bi}_{1,7}\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  [11],  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ca}_{2,5}\text{Co}_2\text{O}_y = \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,6}\text{O}_y$  [12] и даже  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  [13].

Сведения о фазовых равновесиях в квазитройной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}_2$  в литературе отсутствуют. По данным работ [14, 15], в квазибинарной системе  $\text{CaO—CoO}_2$  образуется два химических соединения —  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , которые на воздухе устойчивы до температур 1299 К [14],  $1313 \pm 7$  К [15] и 1199 К [14],  $1222 \pm \pm 13$  К [15] соответственно, причем, по данным [15], слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  характеризуется областью гомогенности и его состав может меняться в пределах от  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_{9+\delta}$  до  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,1}\text{O}_{9+\delta}$ . В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO}$  образуется ряд двойных оксидов, которым в различных работах приписывается различный состав:  $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$  [16, 17],  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  [16—18],  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  [16, 17],  $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  [16, 17],  $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$  [18] и  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$  [18]. В системе  $\text{Bi—Co—O}$  образуется один двойной оксид — фаза  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  со структурой силленита с областью гомогенности  $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$  ( $x = 0.9\text{—}2.0$ ) [19].

С целью уточнения катионного состава слоистого кобальтита висмута—кальция, а также выяснения влияния содержания оксида кобальта в керамике на его основе на физико-химические и функциональные (термоэлектрические) характеристики этой керамики в настоящей работе синтезированы сложнооксидные керамические образцы в квазибинарной системе  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5\text{—CoO}_2$  с различным содержанием оксида кобальта, изучены их фазовый состав, микроструктура, тепловое расширение и электропроводные свойства.

**Экспериментальная часть.** Керамические образцы состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  получали твердофазным методом из  $\text{CaCO}_3$  «чда»,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  «хч» и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  «ч», которые смешивали в стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров —  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 19 мм и высотой 2—3 мм и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1073 и 1123 К соответственно. После термообработки образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе в течение 12 ч при 1133 К ( $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  — при 1143 К). Керамические образцы состава  $\text{Co}_3\text{O}_4$  получали спеканием на воздухе при 1123 К в течение 4 ч, после чего отжигали на воздухе при 773 К в течение 60 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм.

Величину кажущейся плотности ( $\rho$ ) керамических образцов рассчитывали по геометрическим размерам и массе образцов. Идентификацию образцов и определение параметров кристаллической структуры образующих их фаз проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $K_\alpha$ -излучение Cu) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet). Микроструктуру и химический состав керамических образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-220. Электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300—1000 К [20], при этом электропроводность образцов измеряли в направлениях параллельно ( $\sigma_{||}$ ) и перпендикулярно ( $\sigma_{\perp}$ ) оси прессования. Тепловое расширение образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  исследовали при помощи дилатометра DIL 402 PC (Netzsch), а  $\text{Co}_3\text{O}_4$  — на кварцевом дилатометре собственной конструкции [21] в интервале температур 290—970 К (для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  300—1080 К) со скоростью нагревания—охлаждения 5 К/мин. Тепловое расширение и термо-ЭДС измеряли в направлении перпендикулярно оси прессования ( $\Delta l/l_0$ ,  $S$ ). Значения среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР,  $\alpha$ ) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ . Фактор мощности ( $P$ ) керамических образцов вычисляли по уравнению  $P = S^2 \cdot \sigma$ , где  $S$  — это термо-ЭДС,  $\sigma$  — электропроводность.

Таблица 1  
Номинальный и реальный состав образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$

x	Номинальный состав, мол. %			Реальный состав, мол. % (данные МРСА)		
	$\text{BiO}_{1.5}$	$\text{CaO}$	$\text{CoO}_2$	$\text{BiO}_{1.5}$	$\text{CaO}$	$\text{CoO}_2$
0.5	44.44	44.44	11.11	39.60	47.87	12.53
1.0	40.00	40.00	20.00	37.60	40.48	21.92
1.7	35.09	35.09	29.82	33.79	32.80	33.40
2.8	29.41	29.11	41.18	26.46	34.66	38.88

**Результаты и их обсуждение.** Анализ данных, приведенных в табл. 1, позволяет заключить, что состав образцов после термообработки в целом соответствовал заданному номинальному составу шихты; некоторые отклонения обусловлены, по-видимому, химической и фазовой неоднородностью материалов.

Как видно из рис. 1, на дифрактограмме образца состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (дифрактограмма 1), помимо рефлексов висмутата кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  [17], наблюдали незначительные рефлексы неизвестной фазы, образец  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_y$  (дифрактограмма 2) состоял из четырех фаз:  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  [4],  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  [22] и неизвестной фазы, образец состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  — из трех фаз:  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . Образец  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  был практически однофазным и содержал незначительное количество примеси  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ . На дифрактограммах порошков состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  и

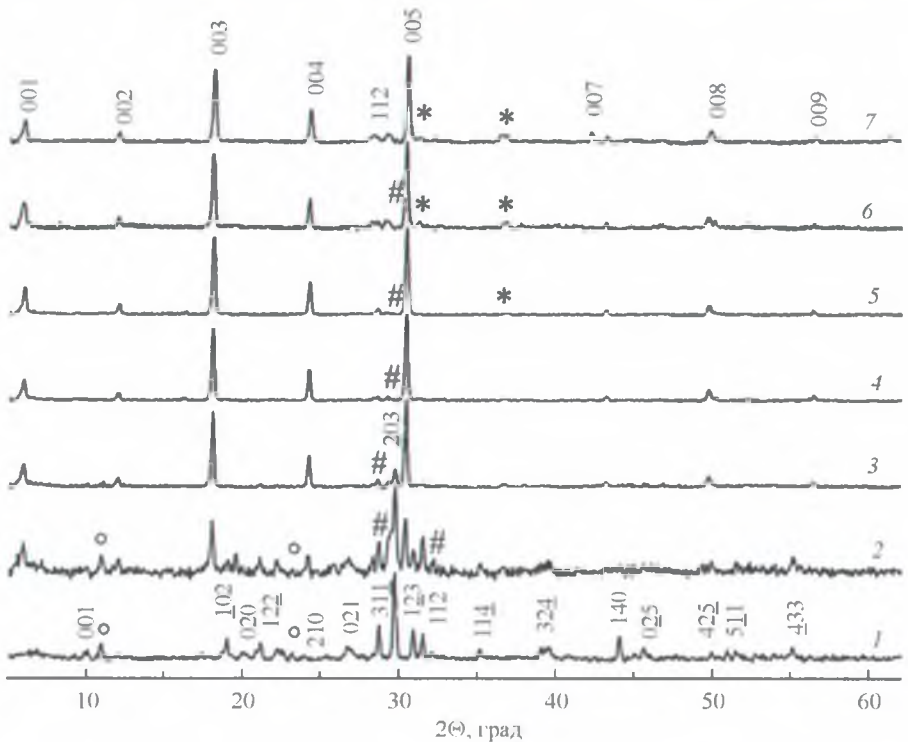


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $x = 0.0$  (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.7 (4), 2.0 (5), 2.8 (6), 5.3 (7) [23]. На дифрактограммах 1 и 7 отмечены индексы Миллера фаз  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  соответственно.

\*  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , #  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ , ° неизвестная фаза.

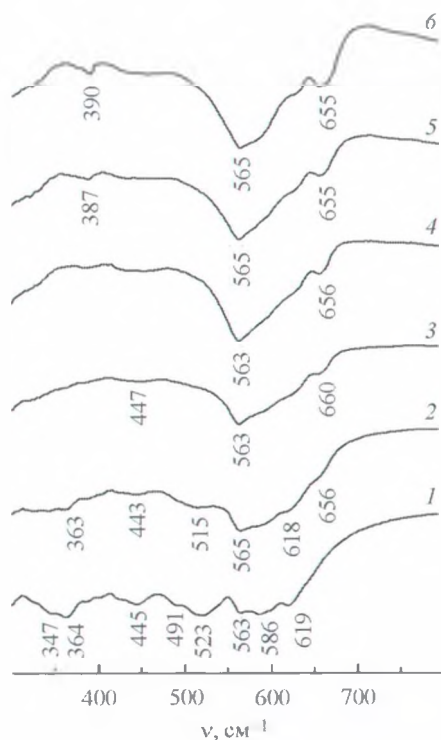


Рис. 2. ИК спектры поглощения порошков состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $x = 0.0$  (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.7 (4), 2.0 (5), 2.8 (6).

$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$ , помимо рефлексов основной фазы —  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  — наблюдали рефлексы сопутствующих фаз —  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , причем интенсивность рефлексов фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  возрастала с ростом  $x$  (рис. 1). Такой же фазовый состав имел керамический образец  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{5.3}\text{O}_y$  [23], также относящийся к квазибинарному разрезу  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5\text{—CoO}_z$  системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO—CoO}_z$ .

Низкая интенсивность рефлексов фазы  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  на дифрактограммах исследованных образцов, а также анализ фазовых равновесий в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—CoO}_z$  и  $\text{CaO—CoO}_z$  [14—19] указывают на то, что в данном случае эта фаза является промежуточным продуктом, наличие которого в синтезированных нами образцах связано с затрудненностью твердофазных взаимодействий в смесях порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ .

На ИК-спектре поглощения порошка состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  наблюдали две выраженные полосы поглощения с экстремумами при  $563\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) и  $656\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) (рис. 2, кривая 4), отвечающие валентным колебаниям связей  $\text{Co—O}$  ( $\nu_1$ ) и  $\text{Bi(Ca)—O}$  ( $\nu_2$ ) [24, 25] в структуре слоистого кобальтита висмута—кальция. ИК спектры поглощения порошков  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $0.5 \leq x \leq 5.3$ ), помимо этих же полос, содержали дополнительные полосы поглощения: с экстремумами при  $387\text{—}390\text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям  $\text{Co—O}$  связей в оксиде кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , для образцов с  $x = 2.8, 5.3$  (рис. 2, кривые 5, 6), и с экстремумами при  $363\text{ см}^{-1}$ ,  $443\text{—}447\text{ см}^{-1}$ ,  $515\text{ см}^{-1}$  и  $618\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривые 2, 3), отвечающие колебаниям  $\text{Bi—O}$  и  $\text{Ca—O}$  связей в структуре висмутата кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (рис. 2, кривая 1), для образцов с  $x = 0.5, 1.0$ .

Как следует из анализа результатов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 3), полученные в работе материалы состояли из зерен двух типов: тонких (толщиной менее 1 мкм) пластин фазы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  размером около  $30 \times 30\text{ мкм}$ ,



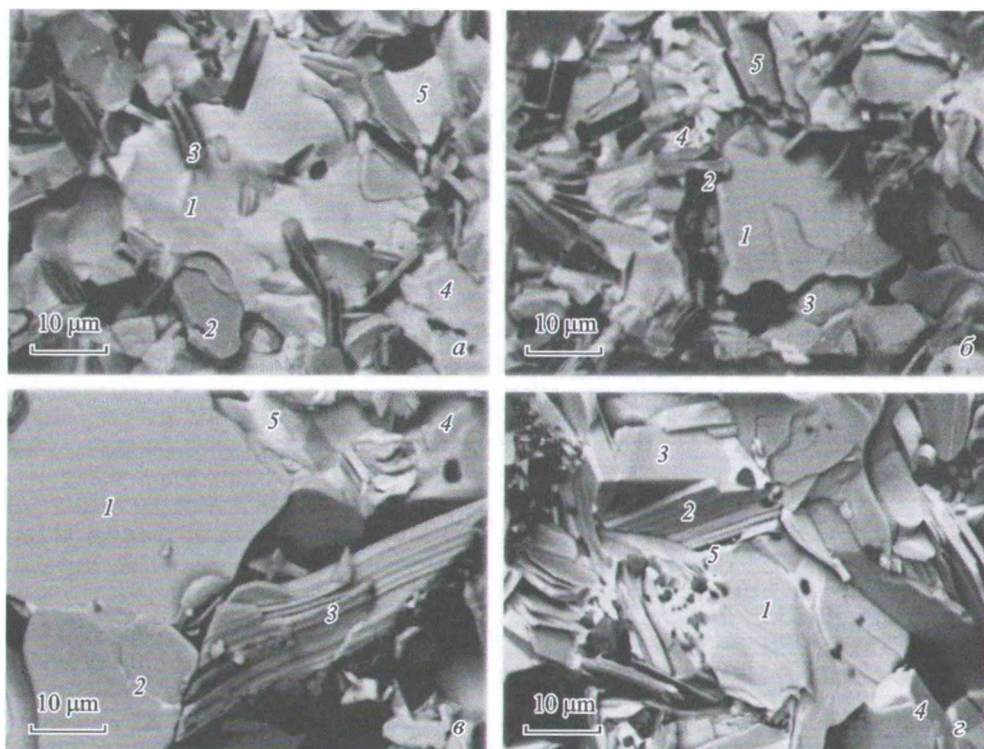


Рис. 3. Электронные микрофотографии сколов керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_v$  (а),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_v$  (б),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_v$  (в) и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_v$  (г). См. табл. 2.

собранных во фрагменты толщиной до 20 мкм, и кристаллов фазы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  размером около  $5 \times 5$  мкм и толщиной около 1 мкм, также собранных во фрагменты.

В табл. 2 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) различных областей полученных нами образцов (рис. 2). Как показывает сопоставление данных, приведенных на рис. 1—3 и в табл. 2, результаты СЭМ и МРСА хорошо согласуются с данными РФА и ИК-спектроскопии поглощения и указывают на образование в квазибинарной системе  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5\text{—CoO}_2$  только одного химического соединения — тройного оксида состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_v$ .

Рассчитанные нами значения параметров кристаллической решетки фаз  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_v$ , входящих в состав керамических образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_v$  (табл. 3), находятся в хорошем согласии с литературными данными, согласно которым параметры кристаллической решетки висмутата-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  составляют  $a = 1.01222(7)$  нм,  $b = 1.01466(6)$  нм,  $c = 1.04833(7)$  нм,  $\alpha = 116.912(5)^\circ$ ,  $\beta = 107.135(6)^\circ$ ,  $\gamma = 92.939(6)^\circ$  [22], а для слоистого кобальтита висмута—кальция они равны:  $a = 0.49049(4)$  нм,  $b = 0.47135(7)$  нм,  $c = 1.4668(5)$  нм,  $\beta = 93.32(1)^\circ$  [8],  $a = 0.4937\text{—}0.4961$  нм,  $b = 0.4739\text{—}0.4747$  нм,  $c = 1.464\text{—}1.468$  нм,  $\beta = 93.12\text{—}93.30^\circ$  [23],  $a = 0.4915(4)$  нм,  $b = 0.4750(3)$  нм,  $c = 1.4676(4)$  нм,  $\beta = 93.46(4)^\circ$  [26].

Кажущаяся плотность керамических образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_v$  изменялась в пределах  $4.82\text{—}5.82$  г/см<sup>3</sup> (табл. 4) и в целом уменьшалась с ростом  $x$ . Из этого следует, что спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита висмута-кальция уменьшается с увеличением содержания оксида кобальта.

Температурные зависимости относительного удлинения керамических образцов состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_v$  были практически линейными (рис. 4, а), из чего можно заключить, что в исследованном интервале температур фазовые переходы не

Таблица 2

Результаты анализа областей 1—5 (рис. 2) по данным МРСА и РФА

Рисунок	Область	Содержание компонентов, мол. %			Фазовый состав
		BiO <sub>1.5</sub>	CaO	CoO <sub>2</sub>	
2, а	1	46.80	50.35	2.85	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	2	27.29	36.20	36.51	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	3	35.97	44.05	19.98	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	4	43.08	54.82	2.10	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	5	43.26	52.96	3.78	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2, б	1	26.10	36.93	36.97	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	2	28.35	32.66	37.97	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	3	43.04	45.80	11.15	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	4	50.30	44.37	5.34	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	5	28.72	36.40	34.88	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
2, в	1	25.63	34.26	40.10	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	2	25.29	33.56	41.15	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	3	25.80	34.75	39.45	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	4	26.52	32.24	41.24	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	5	40.90	29.41	29.68	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
2, г	1	27.24	34.45	38.30	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	2	19.64	18.92	61.43	CoO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	3	25.60	34.92	39.48	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	4	16.60	16.01	67.38	CoO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>
	5	19.17	7.42	73.41	CoO <sub>2</sub> , Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>

наблюдаются. Значения средних ТКЛР этих материалов меняются в пределах  $(9.72—12.9) \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  (табл. 4), в целом, уменьшаясь с увеличением содержания в образцах оксида кобальта, при этом наименьшее значение ТКЛР —  $9.72 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  — наблюдали для однофазного керамического образца состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ . Зависимость  $\Delta l/l_0 = f(T)$  для спеченного керамического образца состава  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вблизи 850 К отклоняется от линейной зависимости (рис. 4, д), что сопровождается резким возрастанием величины ТКЛР (рис. 4, е); значения ТКЛР  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в низко- и высокотемпературной областях составили  $7.36 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  и  $18.6 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$  соответственно (табл. 4). Аналогичная аномалия теплового расширения оксида кобальта наблюдалась в работе [27]. Авторы [27] объясняют резкое возрастание ТКЛР  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при температурах выше 700 К спиновым переходом ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в его структуре из низкоспинового состояния в высокоспиновое.

Таблица 3

Значения параметров кристаллической решетки керамических образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ 

x	Фаза	a, нм	b, нм	c, нм	α, град	β, град	γ, град
0.0	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.01(2)	1.01(5)	1.05(7)	116.9(1)	107.14(3)	92.89(3)
0.5	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.01(4)	1.02(7)	1.05(7)	117.1(3)	107.22(4)	92.83(5)
	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>	0.4912(9)	0.4755(8)	1.471(1)	—	93.20(34)	—
1.0	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.00(7)	1.01(7)	1.05(7)	116.7(5)	107.0(1)	92.86(7)
	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>	0.4914(1)	0.4766(12)	1.468(1)	—	93.15(57)	—
1.7	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>	0.4900(9)	0.4773(26)	1.469(1)	—	93.71(13)	—
2.0	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>	0.4894(8)	0.4765(20)	1.469(12)	—	93.74(27)	—
2.8	Bi <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> O <sub>y</sub>	0.4896(8)	0.4775(11)	1.469(10)	—	93.83(41)	—

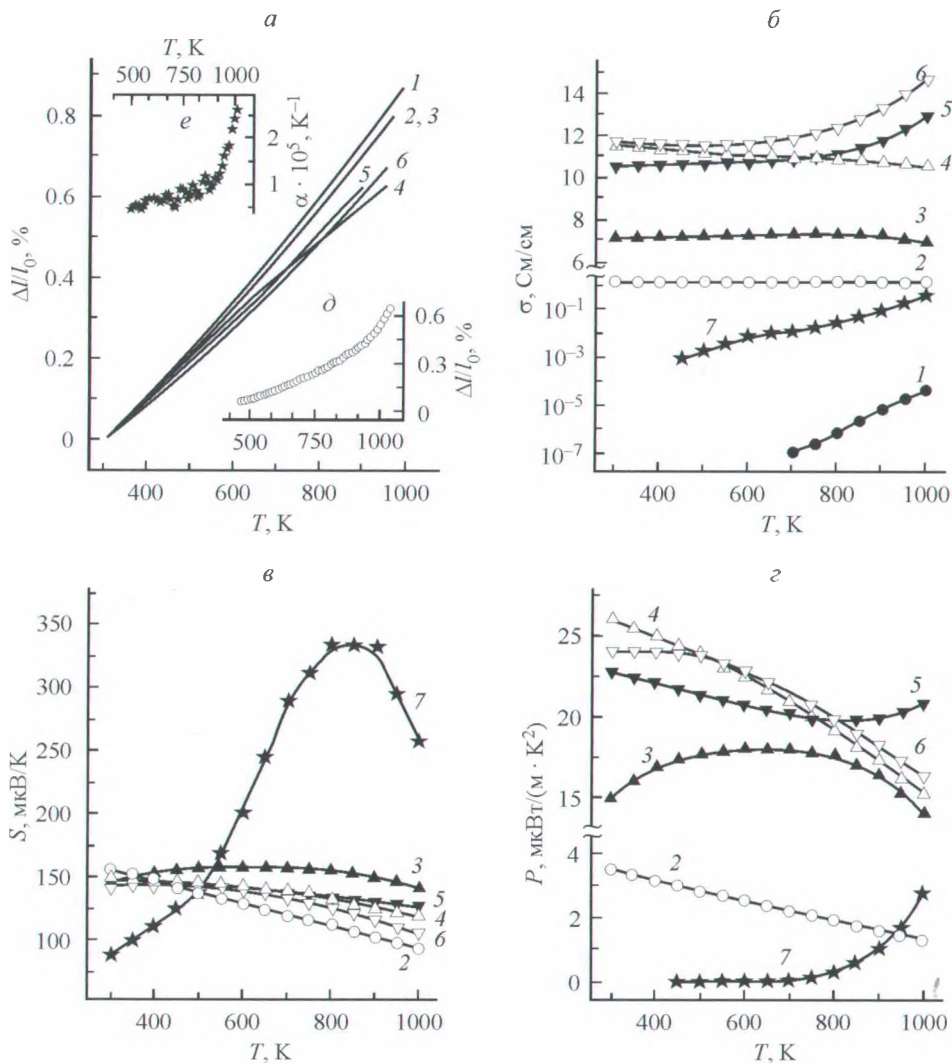


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) (а, д), электропроводности ( $\sigma$ ) (б), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (в) и фактора мощности ( $P$ ) (з) керамических образцов состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_y$  (2),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (4),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  (5),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  (6) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7). На врезке (е) дана температурная зависимость истинного ТКР ( $\alpha$ ) фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Электропроводность образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  носит выраженный полупроводниковый характер, а для образцов состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  незначительно изменяется при увеличении температуры, причем зависимости  $\sigma = f(T)$  для образцов с высоким содержанием оксида кобальта ( $x = 2.0, 2.8$ ) носят полупроводниковый характер ( $\partial\sigma / \partial T > 0$ ), для состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  — металлический ( $\partial\sigma / \partial T < 0$ ), а для образцов с низким содержанием оксида кобальта ( $x = 0.5, 1.0$ ) вблизи 700 К характер проводимости меняется от полупроводникового к металлическому; величина электрической проводимости изученных материалов в целом возрастает с ростом  $x$  и является наибольшей для образца состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  — 14.7 См/см при температуре 1000 К (рис. 4, б). При этом величина электропроводности керамических образцов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , измеренная в направлении перпендикулярно оси прессования ( $\sigma_1$ ), была на 20—70 %



Таблица 4

Значения кажущейся плотности ( $\rho$ ), температурного коэффициента линейного расширения ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma_{300}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{300}$ ) и фактора мощности ( $P_{300}$ ) образцов  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\sigma_{300}$ , См/см	$S_{300}$ , мкВ/К	$P_{300}$ , мкВт/(м · К <sup>2</sup> )
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$	5.78	12.9	—	—	—
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_y$	5.82	12.0	1.44	156	3.51
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.0}\text{O}_y$	5.29	12.3	7.03	146	15.0
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	5.00	9.72	11.5	150	26.0
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.0}\text{O}_y$	4.82	10.4	10.5	147	22.7
$\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$	4.92	10.3	11.6	144	24.0
$\text{Co}_3\text{O}_4$	5.13	7.36 (513—858 K) 18.6 (893—1013 K)	—	89.0	—

выше, чем в направлении оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ ), что указывает на частичное текстурирование полученных нами образцов.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ( $S > 0$ ) кобальтитов  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , а также оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  указывает на то, что эти материалы представляют собой проводники  $p$ -типа и основными носителями заряда в них являются «дырки». Величина коэффициента термо-ЭДС образца  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  немонотонно изменяется с ростом температуры, проходя через максимум вблизи 700 К (157 мкВ/К), а для остальных кобальтитов  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  зависимости  $S = f(T)$  были убывающими, причем наименее сильно величина  $S$  уменьшается для керамических образцов состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  (рис. 3, в). Термо-ЭДС оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  также немонотонно меняется при нагревании, проходя через выраженный максимум вблизи 850 К (рис. 4, в). Данный факт согласуется с результатами работы [27], в которой были получены аналогичные результаты, и объясняется изменением спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Значения фактора мощности керамики  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  во всем исследованном интервале температур были очень невелики и не превышали 4 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) (рис. 4, з, табл. 4), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  величина  $P$  в интервале температур 300—1000 К изменяется в пределах 15—26 мкВт/(м · К<sup>2</sup>), причем наибольшее значение фактора мощности наблюдается для керамических образцов состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  — 26 мкВт/(м · К<sup>2</sup>) при температуре 300 К (табл. 4, рис. 4, з).

Абсолютные значения фактора мощности керамики на основе слоистого кобальтита висмута—кальция  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , полученной в данной работе, уступают значениям  $P$  термоэлектрических материалов на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция [1—3, 5, 6, 23, 25], однако они могут быть значительно повышены за счет увеличения электропроводности керамики путем введения высокопроводящих добавок либо использования методов синтеза, альтернативных твердофазному, позволяющих получить высокоплотную керамику, характеризующуюся высокой внутри- и межзеренной проводимостью.

Следует отметить две особенности керамики на основе кобальтита висмута—кальция ( $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ), отличающие ее от керамики на основе кобальтитов натрия ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ) и кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ). Это относительно высокие значения фактора мощности при температурах, близких к комнатной, и его слабая зависимость от температуры. Первое указывает на возможность использования данной керамики в термоэлектрических устройствах, работающих при температурах, близких к комнат-



ной, второе — на ее хорошую самосовместимость в широком интервале температур и, как следствие, высокий коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую при термоэлектродонверсии.

**Заключение.** Твердофазным методом синтезированы термоэлектрическая керамика в системе  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5\text{—CoO}_2$  с различным содержанием оксида кобальта, изучено влияние катионного состава керамики на ее фазовый состав, микроструктуру, тепловое расширение, электрические (электропроводность и термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства. Найдено, что все полученные в работе материалы являются полупроводниками *p*-типа. Установлено, что в квазибинарной системе  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5\text{—CoO}_2$  образуется только одно химическое соединение — фаза состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_9$ , которая характеризуется наибольшим значением фактора мощности —  $26.0 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$  при температуре 300 К и наименьшим значением температурного коэффициента линейного расширения —  $9.72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вблизи 850 К обнаружено резкое (более чем в два раза) увеличение температурного коэффициента линейного расширения и изменение знака температурного коэффициента термо-ЭДС, что, вероятно, обусловлено изменением спинового состояния ионов кобальта в его структуре.

Авторы выражают благодарность Поспелову А. В. за проведение электронно-микроскопических исследований и Хоргу А. А. за исследование теплового расширения керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ . Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

#### Список литературы

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Trivandrum, India, Research Signpost, 2002. 255 p.
2. Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals // Phys. Rev. B. 1997-II. V. 56. N 20. P. R12 685—R12 687.
3. Masset A. C., Michel C., Maignan A. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_9$  // Phys. Rev. B. 2000-I. V. 62. N 1. P. 166—175.
4. Rasekh Sh., Madre M. A., Sotelo A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J. C. Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  ceramics // Bol. Soc. Esp. Ceram. 2010. V. 49. N 1. P. 89—94.
5. Lee M., Viciu L., Li L., Wang Y., Foo M. L., Watauchi S., Pascal Jr. R. A., Cava R. J., Ong N. P. Large enhancement of the thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  at high Na doping // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 537—540.
6. Красуцкая И. С., Клындюк А. И., Евсеева Л. Е., Танаева С. А. Синтез и свойства оксидных термоэлектриков  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.55, 0.89$ ) // Неорган. матер. 2016. Т. 52. № 4. С. 438—444. [Krasutskaya N. S., Klyndyuk A. I., Evseeva L. E., Tanaeva S. A. Synthesis and Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.55, 0.89$ ) Oxide Thermoelectrics // Inorg. Mater. 2016. V. 52. N 4. P. 393—399.]
7. Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M. A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J. C. Solution-based synthesis routes to thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1763—1769.
8. Muguerra H., Rivas-Murias B., Traianidis M., Henrist C., Vertruyen B., Cloots R. Improvement of the thermoelectric properties of  $[\text{Bi}_{1.68}\text{Ca}_2\text{O}_4]_{\delta}^{\text{RS}}[\text{CoO}_2]_{1.69}$  cobaltite by chimie duce methods // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1252—1257.
9. Sutiahja I. M. The Change in Physical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_8$  Thermoelectric Materials Induced by Pb and Rare-Earth Dopings // Indonesian J. Physics. 2011. V. 22. N 3. P. 97—102.
10. Iguchi E., Katoh S., Nakatsugawa H., Munakata F. Thermoelectric Properties (Resistivity and Thermopower) in  $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{8-\delta}$  ( $M = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{or La}^{3+}$ ) // J. Solid State Chem. 2002. V. 167. P. 472—479.
11. Maignan A., Pelloquin D., Hebert S., Klein Y., Hervieu M. Thermoelectric Power in Misfit Cobaltites Ceramics: Optimization by Chemical Substitutions // Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 2006. V. 45. N 3. P. 122—125.
12. Guilmeau E., Chateigner D. Synthesis and thermoelectric properties of  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x$  layered cobaltites // J. Mater. Res. 2005. V. 20. N 4. P. 1002—1008.
13. Anis-ur-Rehman M., Abbasi S. H., Fatima-tur-Zahra. Synthesis and Development of Thermoelectric Properties in Layered  $\text{Bi}_2\text{A}_2\text{CoO}_6$  // J. Supercond. Nov. Magn. 2015. V. 28. P. 1029—1034.
14. Woermann E., Muan A. Phase Equilibria in the system  $\text{CaO—cobalt oxide in air}$  // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1455—1459.
15. Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O., Leitner J., Sofer Z., Hejtmánek J. Phase equilibria in  $\text{Ca—Co—O}$  system // J. Solid State Chem. 2012. V. 194. P. 199—205.

16. Roth R. S., Hwang N. M., Rawn C. J., Burton B. P., Ritter J. J. Phase Equilibria in the Systems CaO—CuO and CaO—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 2148—2151.
17. Hallstedt B., Risold D., Gauckler L. J. Thermodynamic Assessment of the Bismuth—Calcium—Oxide System // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. N 10. P. 2629—2636.
18. Vstavskaya E. Yu., Zuev A. Yu., Cherepanov V. A. The Phase Diagram of the Bismuth—Calcium Oxide System // Mat. Res. Bull. 1994. V. 29. N 12. P. 1233—1238.
19. Jankovsky O., Sedmidubsky D., Sofer Z. Phase Diagram of the Pseudobinary System Bi-Co—O // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2699—2704.
20. Чижова Е. А., Клындюк А. И. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе металлюмбатов бария—стронция // Физ. хим. стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 649—653. [Chizhova E. A., Klyndyuk A. I. Synthesis and Thermoelectric Properties of Ceramics Based on Barium—Strontium Metaplumbates // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N 4. P. 453—457].
21. Клындюк А. И., Петров Г. С., Полуян А. Ф., Башкиров Л. А. Физико-химические свойства твердых растворов Y<sub>2</sub>Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>5</sub> (M — Sr,Ca) // Неорган. матер. 1999. Т. 35. № 5. С. 616—620. [Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Poluyan A. F., Bashkirov L. A. Physicochemical Properties of Y<sub>2</sub>Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>5</sub> (M — Sr,Ca) Solid Solutions // Inorg. Mater. 1999. V. 35. N 5. P. 512—516.]
22. Rawn C. J., Roth R. S., McMurdie H. F. Powder X-ray diffraction data for Ca<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ca<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>13</sub> // Powder Diffraction. 1992. V. 7. N 2. P. 109—111.
23. Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Тугова Е. А., Томкович М. В., Красуцкая И. 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. [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 // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. Iss. 8. P. 1241—1247.]
24. Premila M., Bharati A., Gayathri N. Metal—insulator transition in Ni-doped Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub>: Insights from infrared studies // Pramana J. Physics. 2006. V. 67. N 1. P. 153—162.
25. Xu J., Wei C., Jia K. Thermoelectric performance of textured Ca<sub>3-x</sub>Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9-δ</sub> ceramics // J. Alloys and Comp. 2010. V. 500. P. 227—230.
26. Tanaka Y., Fujii T., Nakanishi M., Kusano Y., Hashimoto H., Ikeda Y., Takada J. Systematic study on synthesis and structural, electrical transport and magnetic properties of Pb-substituted Bi—Ca—Co—O misfit-layer cobaltites // Solid State Commun. 2007. V. 141. P. 122—126.
27. 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 Bi<sub>24</sub>(CoBi)<sub>40</sub> с зарядовым упорядочением // Физ. тв. тела. 2012. Т. 54. Вып. 10. С. 1882—1890. [Aplsnin 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 Bi<sub>24</sub>(CoBi)<sub>40</sub> with charge ordering // Phys. Sol. Statc. 2012. V. 54. Iss. 10. P. 2005—2014.]