

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$

© А. И. Клындюк,<sup>1@</sup> Н. С. Красуцкая,<sup>1</sup> И. В. Мацукевич<sup>2</sup>, Е. А. Тугова,<sup>3</sup> Е. А. Чижова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13А; e-mail: klyndyuk@belstu.by

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск

<sup>3</sup>Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург

*Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области квазитройной системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  на воздухе. Установлено образование одного тройного оксида  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ , а также ограниченного ряда твердых растворов  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Проведена триангуляция системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  на воздухе при 973 К.*

**Ключевые слова:** система  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ , диаграмма состояния, фазовые равновесия.

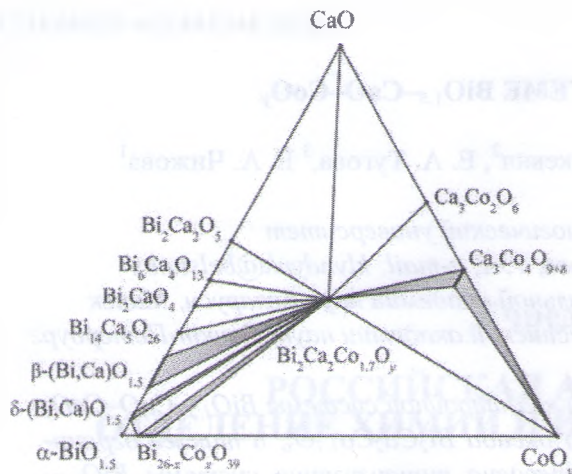
Перспективными компонентами *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, в которых происходит непосредственное преобразование высокопотенциального тепла в электрическую энергию, являются слоистые кобальтиты кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и висмута-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  [1–3], причем функциональные характеристики висмутзамещенных твердых растворов  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  существенно лучше, чем у базовой фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  [4–7]. Сведения о фазовых равновесиях в квазитройной системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$ , в которой образуются эти соединения, отсутствуют, что затрудняет разработку научно обоснованных методов получения гомогенной и композиционной термоэлектрической керамики на основе слоистых кобальтитов висмута-кальция. В связи с этим нами исследованы фазовые равновесия в субсолидусной области системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  на воздухе.

Фазовые равновесия в квазибинарных системах  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$ ,  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CoO}_y$  и  $\text{CaO--CoO}_y$ , граничащих с системой  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$ , неоднократно исследовались достаточно подробно [8–15]. В системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$  образуется четыре двойных оксида  $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_5\text{Bi}_{14}\text{O}_{26}$ , которые на воздухе устойчивы до температур 1198, 1128, 1051 и 1005 К соответственно [8], а также существуют три области твердых растворов  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  (ромбоэдрическая структура),  $\gamma\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  (объемноцентрированная кубическая структура) и  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$

(гранецентрированная кубическая структура). По данным авторов [9], в системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$  образуются твердые растворы четырех типов:  $\alpha_1\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  кубической структуры,  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  ромбоэдрической структуры, высокотемпературный  $\gamma\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  и  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  гексагональной структуры, а также три двойных оксида  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$  и  $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ , инконгруэнтно плавящиеся на воздухе при 1073, 1163 и 1193 К соответственно. В работе [10] было оптимизировано термодинамическое описание системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$  и показано, что в ней образуются четыре двойных оксида постоянного состава:  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ , температура инконгруэнтного разложения которых увеличивается с возрастанием доли оксида кальция в них, – а также твердые растворы трех типов:  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  (ромбоэдрический),  $\gamma\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  (объемноцентрированная кубическая структура) и  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  (кубический).

В системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CoO}_y$  образуется только один двойной оксид  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  со структурой силленита, которая характеризуется ненулевой областью гомогенности по катионам  $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$  ( $x$  0.9–2.0) [11, 12]. Силленит  $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$  конгруэнтно плавится при 1043 [11], 1045 К [12] (для  $x$  1.75).

Фазовые равновесия в системе  $\text{CaO--CoO}_y$  впервые были изучены в работе [13]. В этой системе образуется два двойных оксида  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , которые на воздухе перитектоидно распадаются



Фазовые равновесия в квазитройной системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  на воздухе при 973 К. Фазовые равновесия в граничных квазибинарных системах  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$ ,  $\text{CaO--CoO}_y$  и  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CoO}_y$  даны в соответствии с результатами работ [10, 12, 13]. Области двухфазного равновесия выделены нодами.

при 1299 и 1199 К соответственно, а также (при  $T > 1173$  К) твердые растворы  $(\text{Ca},\text{Co})\text{O}$ ,  $(\text{Co},\text{Ca})\text{O}$ , область гомогенности которых достигает максимума при 1623 К. Эти результаты были впоследствии уточнены [14, 15]: температура перитектоидного разложения фаз  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  возрастает с увеличением  $p(\text{O}_2)$  и составляет соответственно  $1313 \pm 7$  и  $1222 \pm 13$  К на воздухе [ $p(\text{O}_2) 2.1 \cdot 10^4$  Па] и  $1386 \pm 10$  и  $1275 \pm 4$  К в кислороде [ $p(\text{O}_2) 1 \cdot 10^5$  Па], а двойной оксид  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  характеризуется ненулевой областью гомогенности по катионам, и его состав может изменяться в пределах  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.80}\text{O}_{9+8}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.0}\text{O}_{9+8}$ , что согласуется с экспериментом [16], в котором было установлено, что однофазный двойной оксид  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  образуется в интервале составов  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{O}_{9+8}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.05}\text{O}_{9+8}$ . В системе  $\text{CaO--CoO}_y$  идентифицирован еще один двойной оксид  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ , устойчивый на воздухе в узком интервале температур (873–923 К) [17].

Результаты нашего исследования фазовых равновесий в субсолидусной области квазитройной системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  на воздухе при 973 К представлены на рисунке в виде изотермического сечения фазовой диаграммы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$ . В системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  установлено образование одного тройного оксида – слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ , а также ограниченного ряда твердых растворов  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ , образующихся при замещении до 10 мол% кальция висмутом.

В некоторых работах слоистому кобальтиту висмута-кальция приписывают состав, заметно отли-

чающийся от  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ :  $\text{Bi}_{1.7}\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  [18],  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  [19,20],  $\text{Bi}_{1.7}\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  [21],  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Co}_2\text{O}_x = \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.6}\text{O}_x$  [22] и даже  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_x$  [23]. Учитывая полученные нами результаты, можно предположить, что описанная керамика [18–23] является либо гетерогенной, либо сильно дефектной.

Как видно из рисунка, доминирующей фазой в системе  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  является слоистый кобальтит висмута-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ , который может находиться в равновесии с одной из фаз  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ ,  $\text{CoO}_y$ ,  $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$ ,  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ,  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ,  $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ; твердые растворы  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  могут находиться в равновесии с одной из фаз  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  и  $\text{CoO}_y$ .

На воздухе при 973 К треугольник  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  состоит из 17 областей, в 12 из которых в равновесии находятся три фазы [ $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ;  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ;  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ;  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ ,  $\text{CoO}_y$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ;  $\text{CoO}_y$ ,  $\text{Bi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$  и  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ;  $\alpha\text{-BiO}_{1.5}$ ,  $\text{Bi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$  и  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  и  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$  и  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  и  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ ], а в 5 областях – 2 фазы [ $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  и твердый раствор переменного состава  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ ; твердый раствор переменного состава  $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  и  $\text{CoO}_y$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  и силленит переменного состава  $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$  и твердый раствор переменного состава  $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и твердый раствор переменного состава  $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ ].

При проведении триангуляции системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  мы не принимали во внимание, что слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  характеризуется ненулевой областью гомогенности по катионам [14–16], а также возможность образования комплексно замещенных твердых растворов, например  $(\text{Ca},\text{Bi})_3(\text{Co},\text{Bi})_4\text{O}_{9+8}$ , за счет частичного замещения ионов кобальта ионами висмута  $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  [7]. Для учета отмеченных фактов необходимо проведение более детальных исследований, что и планируется сделать в будущем.

### Экспериментальная часть

Образцы для исследования системы  $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$  получали твердофазным методом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ХЧ),  $\text{CaCO}_3$  (ЧДА) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Ч), которые смешивали в заданных соотношениях при помощи мельни-

цы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки и отжигали на воздухе [ $p(\text{O}_2)$   $2.1 \cdot 10^4$  Па] в течение 30–50 ч при 973–1193 К [24–26] с двумя промежуточными перетираниями. Для отдельных составов режим термообработки подбирали экспериментально таким образом, чтобы исключить появление жидкой фазы. На заключительной стадии образцы отжигали 5 ч при 973 К на воздухе, после чего подвергали закалке.

Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа, дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda$  1.5406 Å, Ni-фильтр, метод порошка). Для идентификации фаз полученные рентгеновские дифрактограммы сравнивали с базой данных PDF–2012. Элементный состав и микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Fei Company Quanta 200, оснащенный приставкой рентгеновского микроанализа EDAX, а также на сканирующем электронном микроскопе JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED-220.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26) и госзадания № 9.10 Министерства образования и науки РФ.

### Список литературы

- Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India, Research Signpost, 2002. 255 p.
- Fergus J.W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 525. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.007.
- Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M.A., Guilmeau E., Marinel S., Diez J.C. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 1763. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.008.
- Li S., Funahashi R., Matsubara I., Satoshi U., Yamada H. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 2424. doi 10.1021/cm00132r.
- Park J.W., Kwak D.H., Yoon S.H., Choi S.C. // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. Vol. 117. N 5. P. 643.
- Мацкевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красуцкая Н.С., Гусаров В.В. // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117; Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A., Tomkovich M.V., Krasutskaya N.S., Gusarov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 88. N 8. P. 1241. doi 10.1134/S1070427215080030.
- Мацкевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Коваленко А.Н., Марова А.А., Красуцкая Н.С. // Неорг. матер. 2016. Т. 52. № 6. С. 644; Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I., Tugova E.A., Kovalenko A.N., Marova A.A., Krasutskaya N.S. // Inorg. Mater. 2016. Vol. 52. N 6. P. 593. doi 10.1134/S0020168516060091.
- Roth R.S., Hwang N.M., Rawn C.J., Burton B.P., Ritter J.J. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. N 9. P. 2148. doi 10.1111/j.1151-2916.1991.tb08274.x.
- Vstavskaya E.Yu., Zuev A.Yu., Cherepanov V.A. // Mat. Res. Bull. 1994. Vol. 29. N 12. P. 1233. doi 10.1016/0025-5408(94)90146-5.
- Hallstedt B., Gauckler L.J. // Calphad. 2003. Vol. 27. N 2. P. 177. doi 10.1016/S0364-5916(03)00050-6.
- Jankovský O., Sedmidubský D., Sofer Z., Capek J., Ruzicka K. // Ceramics – Silikaty. 2013. Vol. 57. N 2. P. 83.
- Jankovský O., Sedmidubský D., Sofer Z. // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. N 13–14. P. 2699. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.035.
- Woermann E., Muan A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 1455.
- Jankovský O., Sedmidubský D., Sofer Z., Simek P., Hejtmánek J. // Ceramics – Silikaty. 2012. Vol. 56. N 2. P. 139.
- Sedmidubský D., Jakeš V., Jankovský O., Leitner J., Sofer Z., Hejtmánek J. // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 194. P. 199. doi 10.1016/j.jssc.2012.05.014.
- Zhou X.-D., Pederson L.-R., Thomsen E., Nie Z., Coffey G. // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. Vol. 12. N 2. P. F1. doi 10.1149/1.3039948.
- Tran H., Mehta T., Zeller M., Jarman R.H. // Mat. Res. Bull. 2013. Vol. 48. P. 2450. doi 10.1016/j.materresbull.2013.02.060.
- Muguerra H., Rivas-Murias B., Traianidis M., Henrist C., Vertruyen B., Cloots R. // J. Solid State Chem. 2010. Vol. 183. P. 1252. doi 10.1016/j.jssc.2010.03.030.
- Sutiahja I.M. // Indonesian J. Phys. 2011. Vol. 22. N 3. P. 97.
- Iguchi E., Katoh S., Nakatsugawa H., Munakata F. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 167. P. 472. doi 10.1006/jssc.2002.9664.
- Maignan A., Pelloquin D., Hebert S., Klein Y., Hervieu M. // Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 2006. Vol. 45. N 3. P. 122.
- Guilmeau E., Chateigner D. // J. Mater. Res. 2005. Vol. 20. N 4. P. 1002. doi 10.1557/JMR.2005.0131.
- Anis-ur-Rehman M., Abbasi S.H., Fatima-tur-Zahra // J. Supercond. Nov. Magn. 2015. Vol. 28. P. 1029. doi 10.1007/s10948-014-2786-7.
- Гусаров В.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 12. С. 1959; Gusarov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. Vol. 67. N 12. P. 1846.
- Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 525; Gusarov V.V., Suvorov S.A. // Russ. J. Appl. Chem. 1993. Vol. 66. N 3. P. 1529.
- Kovalenko A.N. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2016. N 7 (6). P. 941. doi 10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970.