

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И
СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$** *Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Актуальность. Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является перспективным материалом для высокотемпературной термоэлектроконверсии, что обуславливает значительный интерес к этому соединению, а также твердым растворам и композиционным материалам на его основе [1]. На практике оксидные материалы чаще всего используют в виде керамики, что обусловлено более низкой себестоимостью керамики по сравнению с монокристаллами, пленками и т.д. Свойства керамики зависят от условий ее синтеза, поэтому разработка метода получения материала с наилучшими функциональными характеристиками и низкой стоимостью является актуальной, научно значимой и практически важной задачей. В данной работе сопоставлены кристалло- и микроструктурные, физико-химические и функциональные характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, синтезированной твердофазным (образец *A*) и цитратным (образец *B*) методами. Показано, что, по сравнению с твердофазным, цитратный метод позволяет с меньшими энергозатратами получить керамику с более низким коэффициентом линейного теплового расширения (КЛТР), большей плотностью, электропроводностью и фактором мощности.

Материалы и методы исследования. Образец *A* получали из CaCO_3 (ч.) и Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в молярном соотношении 9 : 4 в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Germany), прессовали в таблетки и бруски и отжигали в течение 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6, перепрессовывали и спекали в течение 4–20 ч при 1193 К. Для синтеза образца *B* готовили растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C_1 = 0,6$ М), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C_2 = 0,8$ М) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C_3 = 0,5$ М), которые смешивали в объемном соотношении 1 : 1 : 5, после чего полученный раствор длительное время упаривали при 343 К до образования вязкого фиолетового геля. Полученный гель высушивали при 383–393 К на электроплитке до образования карамелеобразной массы, которую измельчали и дополнительно высушивали в муфельной печи в течение 2 ч при 423 К с последующим перетиранием. Образовавшийся грязно-розовый порошок отжигали в течение 4 ч при 873 К. Полученный на этой стадии черный порошок тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые далее отжигали в течение 4–10 ч в интервале температур 1123–1173 К с последующим спеканием в течение 4–20 ч при 1183 К.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, Germany, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus, ThermoNicolet). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой

химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Кажущуюся плотность (ρ) спеченных образцов находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [2, 3]. Значения фактора мощности (P) находили по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$. Значения КЛТР керамики находили из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$.

Результаты и обсуждение результатов исследования. Образец *A* после завершения синтеза был, в пределах погрешности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рисунок 1, кривая 5), а параметры его элементарной ячейки составили $a = 0,4836(5)$; $b_1 = 0,4561(5)$; $b_2 = 0,2821(5)$; $c = 1,083(1)$ нм; $\beta = 98,19(5)^\circ$; $V = 0,2365(7)$ нм³, что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Как видно из рисунок 1, образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образце *B* начинается уже при 873 К (кривая 2) и практически завершается после отжига образца в течение 4 ч при 1123 К (кривая 3).

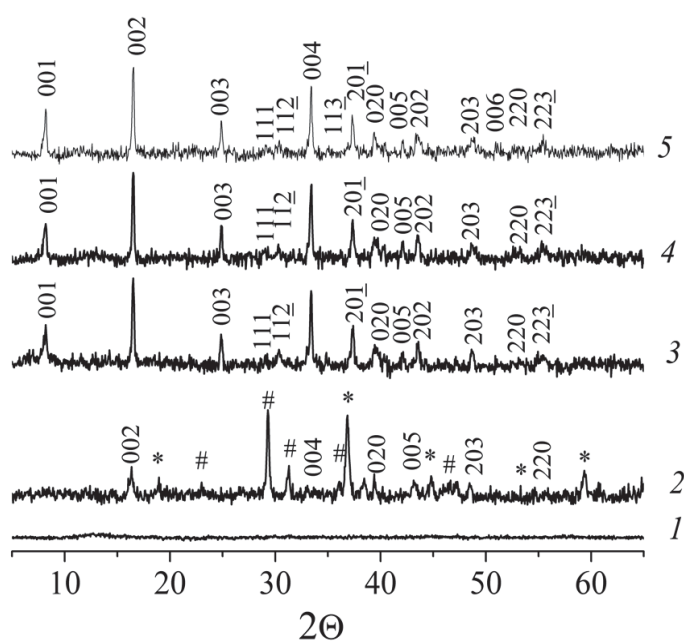


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: 1 – образец В, высушенный при 423 К; 2 – образец В, отожженный при 873 К в течение 4 ч; 3 – образец В, отожженный при 1123 К в течение 4 ч; 4 – образец В, отожженный при 1123 К в течение 10 ч и при 1183 К в течение 8 ч; 5 – образец А, отожженный при 1173 К в течение 12 ч и при 1193 К в течение 12 ч.

* – CaCO_3 , # – Co_3O_4

существенно снизить температуру (на 50 К) и время синтеза (в 3 раза) кобальтита кальция.

Параметры элементарной ячейки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образце *B* составили $a = 0,4830(7)$; $b_1 = 0,4562(8)$; $b_2 = 0,2812(6)$; $c = 1,085(1)$ нм; $\beta = 98,28(8)^\circ$; $V = 0,2365(10)$ нм³, что, в пределах погрешности, согласуется с данными, полученными для образца *A*. На ИК-спектрах поглощения порошков *A* и *B* наблюдали две полосы поглощения с экстремумами при $\nu_1 = 563$ (*A*) и 565 (*B*) см^{-1} и $\nu_2 = 729$ (*A*) и 731 (*B*) см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей $\text{Co}-\text{O}$ (ν_1) и $\text{Ca}-\text{O}$ (ν_2) в структуре $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [5]. Результаты ИК-спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА и указывают на идентичность $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного по методикам *A* и *B*.

Для использования на практике $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ необходимо готовить в виде высокоплотной керамики. Спекаемость керамики улучшается при увеличении температуры ($T_{\text{спек}}$) и времени спекания. Температура спекания $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ограничена температурой его перитектического плавления (1199 К [6]), влияние же времени спекания на плотность керамики показано на рис. 2. Как видно из рис. 2, максимальная плотность керамики *A* составляет $\approx 2,7 \text{ г/см}^3$ и достигается после 12 ч спекания при 1193 К, тогда как плотность керамики *B* достигает значения $\approx 3,2 \text{ г/см}^3$ уже после 8 ч спекания при 1183 К.

Кристаллиты $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ имели форму пластин со средними размерами $3,1 \times 2,4 \times 0,9 \text{ мкм}$ и $2,5 \times 1,7 \times 0,5 \text{ мкм}$ для образцов *A* и *B* соответственно; при этом пластины широкой стороной были ориентированы, главным образом, перпендикулярно оси прессования (рисунок 3).

Сопоставляя результаты РФА, денситометрии и электронной микроскопии, можно заключить, что применение цитратного метода позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании твердофазного метода.

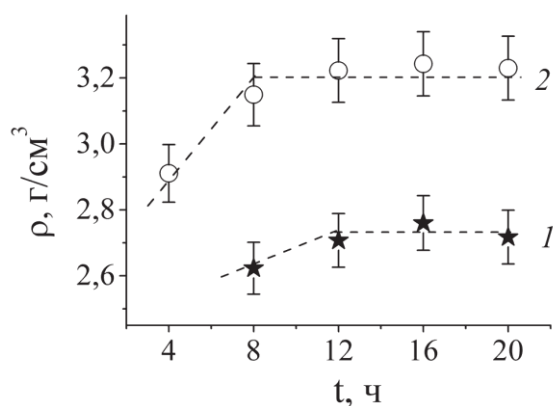


Рисунок 2 - Зависимость кажущейся плотности (ρ) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ от времени спекания (t): 1 – образец *A*, $T_{\text{спек}} = 1193 \text{ К}$; 2 – образец *B*, $T_{\text{спек}} = 1183 \text{ К}$

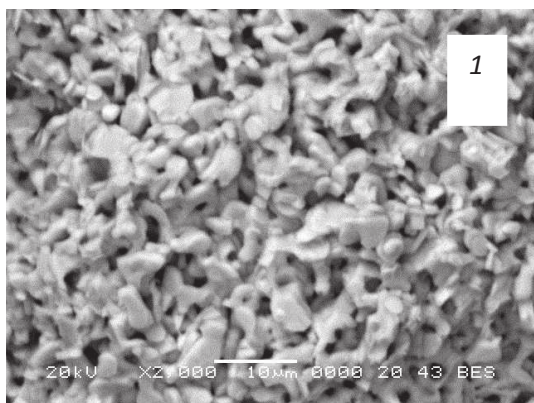


Рисунок 3 - Микрофотографии поверхности сколов (перпендикулярно оси прессования) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: 1 – образец *A*; 2 – образец *B*

Зависимости $\Delta/l_0 = f(T)$ для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ были практически линейными, из чего следует, что в исследованном интервале температур кобальтит кальция не испытывает структурных фазовых переходов, а среднее значение КЛТР для образцов *A* и *B* составило $12,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $12,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ соответственно. Как следует из результатов дилатометрии, уменьшение пористости керамики приводит к уменьшению величины ее КЛТР.

Результаты исследования электрофизических и термоэлектрических свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ представлены на рисунок 4. Как видно, кобальтит кальция является полупроводником p -типа ($\partial\sigma/\partial T > 0$, $S > 0$, рисунок 4а, б), характер электропроводности которого при температуре выше 900 К изменяется к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), что, вероятно, вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду. Величина проводимости керамики, полученной по методу В, немного выше, чем по методу А (рисунок 4а), что, очевидно, обусловлено ее меньшей пористостью.

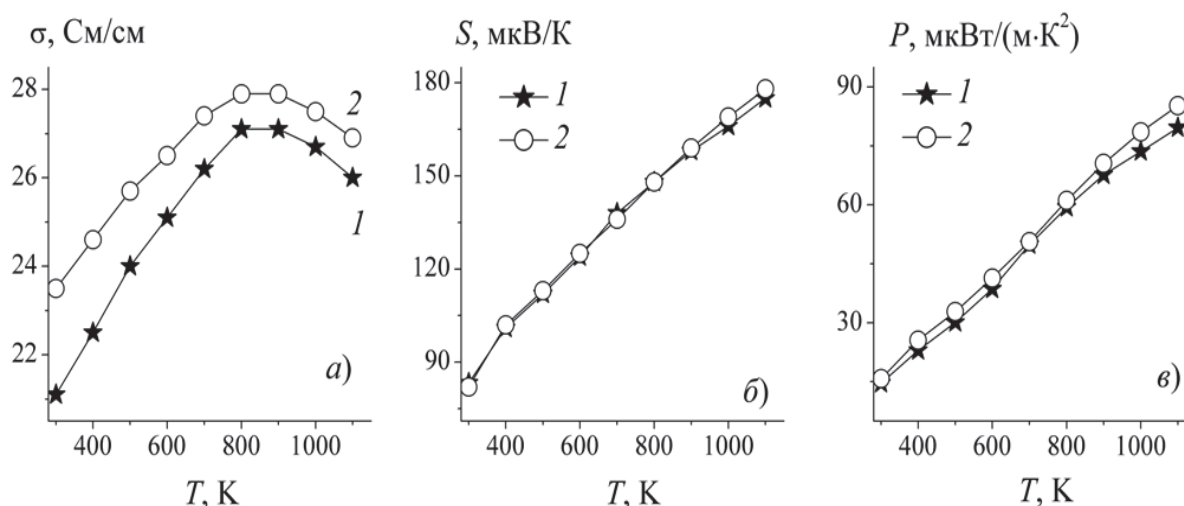


Рисунок 4 - Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: 1 – образец А; 2 – образец В

Значения коэффициента термо-ЭДС образцов А и В были практически одинаковы (рис. 4б), величина же фактора мощности образца В в исследованном интервале температур была на 5–10% выше, чем образца А (рис. 4в), что обусловлено его более высокой электропроводностью.

Выводы. Сопоставляя результаты исследования кристаллической структуры, микроструктуры, физико-химических и функциональных свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной различными методами, можно заключить, что цитратный метод обладает значительными преимуществами по сравнению с твердофазным, поскольку позволяет уменьшить энергозатраты при синтезе и получить при этом более плотную, мелкозернистую и электропроводящую керамику с меньшим значением коэффициента линейного теплового расширения и более высокими значениями фактора мощности.

Литературные источники

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost (ed. by Koumoto K., Terasaki I., Murayama N.). Trivandrum, India. 2002. 255 p.
2. Клындюк, А.И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.М. Дятлова // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорг. веществ. Вып. XVIII, 2010. С.99–102.

3. Клындюк, А.И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.В. Сазанович, Н.С. Красуцкая // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76–84.
4. Masset, A.C. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / A.C. Michel [et al.] // Phys. Rev. B. 2000–I. V. 62. No 1. P. 166–175.
5. Zhang, Y. / Y. Zhang, J. Zhang. Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering // J. Mat. Proc. Technol. 2008. V. 208. P. 70–74.
6. Wodermann, E. Phase Equilibria in the System CaO-Cobalt Oxide in Air / E. Wodermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970

I.V. Matsukevich, A.I. Klyndyuk

**INFLUENCE OF THE PREPARATION METHOD ON THE MICROSTRUCTURE
AND PROPERTIES OF THE $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ CERAMICS**

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramic by means of solid-phase and citrate methods had been synthesized, its crystal structure, microstructure, thermal expansion, electrophysical and thermoelectric properties had been studied. It had been shown, that using of the citrate method let us to reduce the temperature and time of ceramic synthesis, hereby forming ceramics is characterized by higher values of apparent density, electrical conductivity and power factor and by lower one of linear thermal expansion coefficient.