

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ КАЛЬЦИЯ И ВИСМУТА

© И. В. Мацукевич,¹ А. И. Клындюк,¹ Е. А. Тугова,² М. В. Томкович,²
Н. С. Красуцкая,¹ В. В. Гусаров²

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск

² Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: matsukevich515@rambler.ru

Поступило в Редакцию 2 сентября 2015 г.

Методом твердофазных реакций получены материалы на основе слоистых кобальтитов кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) и кальция-висмута ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$). Определены их тепловое расширение, электропроводимость и термоэдс. Показано, что эти материалы являются полупроводниками p -типа с коэффициентом линейного теплового расширения $(11.4\text{--}12.8)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Обнаружено, что фазовая неоднородность материалов приводит к уменьшению их электропроводимости и увеличению коэффициента термоэдс и фактора мощности, который достигает наибольшего значения $(0.24 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ при $T = 1100 \text{ K}$) для материалов, содержащих примерно в равных количествах фазы $\text{Ca}_2.7\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$. Определенные функциональные характеристики данного термоэлектрического материала свидетельствуют о потенциальной перспективности использования его в высокотемпературных термоэлектрогенераторах.

Для создания высокотемпературных термоэлектрических генераторов (ТЭГ) необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводимости σ и термоэдс S и низкой теплопроводностью, а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах [1]. Поиск таких материалов ведется на широком классе химических соединений, твердых растворов и композиционных структур [2, 3]. В частности, слоистые кобальтиты кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и висмута-кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, удовлетворяющие перечисленным требованиям и являющиеся полупроводниками p -типа, рассматриваются как перспективные материалы p -ветвей высокотемпературных ТЭГ [4–6].

Кобальтиты $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, их структура образована слоями $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ и $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]$ соответственно [структурный тип NaCl (RS)], чередующимися со слоями $[\text{CoO}_2]$ (структурный тип CdI_2) [6–11]. Данные соединения являются представителями класса несоизоморфных оксидов [12], формулы которых могут быть записаны в виде $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1.62}$ и $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]^{RS}[\text{CoO}_2]_{1.65}$ (упрощенно $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и

$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$) [6, 9]. Перенос заряда осуществляется в высокопроводящих $[\text{CoO}_2]$ -слоях фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ [13, 14], а низкопроводящие слои $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ и $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]$ играют роль «резервуаров заряда» [15]. Высокие значения удельной электропроводимости этих материалов обусловлены высокой концентрацией носителей заряда («дырок») в проводящих $[\text{CoO}_2]$ -слоях их структуры. Слоистость и несоизоморфность структуры кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ обуславливают низкие значения их теплопроводности [16].

Согласно данным [4, 17–21] улучшение термоэлектрических характеристик фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ может быть достигнуто при частичном замещении кальция висмутом в ее структуре, причем максимальными значениями фактора мощности характеризуются материалы, содержащие помимо основной фазы (твердый раствор $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) примесную — слоистый кобальтит кальция-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ [17, 20, 21]. Таким образом, создание фазовой неоднородности в висмутсодержащем слоистом кобальтите кальция может рассматриваться как эффективный способ улучшения его термоэлектрических свойств.

Целью настоящей работы являлся поиск и изучение новых композиционных материалов на основе висмутсодержащих кобальтитов кальция, перспективных для применения в качестве *p*-ветвей высоко-температурных ТЭГ нового поколения.

Экспериментальная часть

Материалы получали методом твердофазных реакций из Co_3O_4 («чистый»), Bi_2O_3 («чистый») и CaCO_3 («чистый»), взятых в различных молярных соотношениях (табл. 1). Перемешивание и помол смесей порошков исходных веществ проводили в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Germany). Полученную шихту прессовали под давлением 40 МПа и обжигали в течение 12 ч на воздухе при 1173 К. Полученные образцы подвергали повторному помолу, прессованию под давлением 100–130 МПа и спеканию на воздухе при 1193 К в течение 12 ч. Выбор температур твердофазного синтеза и спекания материалов отвечал рекомендациям работ [22, 23].

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Кажущуюся плотность материалов определяли на установке GeoPyc 1360 T.A.P. Density. Микроструктуру и элементный состав фазово неоднородных образцов (композиционных материалов) исследовали с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенный микрозондовой приставкой EDAX.

Тепловое расширение, электропроводимость и термоэдс материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в работе [24]. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин. Экспериментальные значения электропроводимости материалов пересчитывали на нулевую пористость по выражениям, приведенным в работах [24, 25]. Величины энергии активации электропроводимости E_a и коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) α образцов определяли по линейным участкам зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$ [коэффициент корреляции $R \geq 0.999$, относительная погрешность $\varepsilon(E_a, \alpha) \leq \pm 5\%$]. Значения фактора мощности термоэлектрических материалов вычисляли по формуле $P = S^2\sigma$ [4].

Обсуждение результатов

На основе анализа данных табл. 1 можно заключить, что состав образцов после термообработки в целом соответствовал заданному номинальному составу шихты, а наблюдаемые отклонения обусловлены, по-видимому, химической и фазовой неоднородностью материалов.

Согласно результатам РФА после заключительной стадии синтеза образцы I, II были однофазными, имели структуру слоистого кобальтита кальция [9] и представляли собой фазу $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и висмутсодержащий твердый раствор на ее основе $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 1, дифрактограммы 1, 2). Увеличение содержания в шихте Bi_2O_3 (образцы III–VI) сопровождалось появлением на дифрактограммах по-

Таблица 1

Номинальный и реальный состав образцов

Образец	Номинальный состав, мол%			Реальный состав, мол% (данные МРСА)		
	$\text{BiO}_{1.5}$	CaO	CoO_2	$\text{BiO}_{1.5}$	CaO	CoO_2
I	—	42.86	57.14	—	38.09	61.91
II	4.29	38.57	57.14	1.64	34.14	64.22
III	10.00	32.86	57.14	12.05	33.01	54.94
IV	14.29	28.57	57.14	13.41	28.36	58.23
V	17.86	25.00	57.14	20.10	29.30	50.60
VI	21.43	21.43	57.14	26.71	25.70	47.60

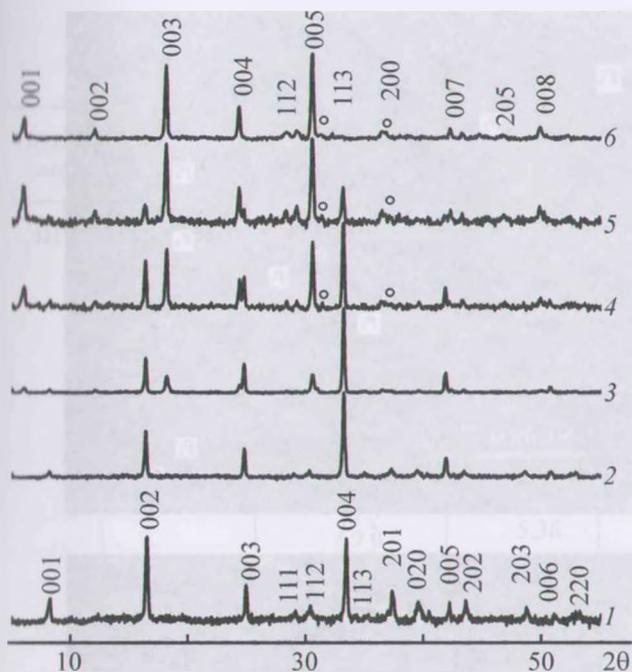


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков образцов I (1), II (2), III (3), IV (4), V (5), VI (6); о — фаза Co_3O_4 . 2θ — угол Брэгга (град).

рошкообразных образцов рефлексов дополнительных фаз, идентифицированных как слоистый кобальтит кальция-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ [6] и оксид кобальта Co_3O_4 [26] (рис. 1, дифрактограммы 3–6). Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [20], в которой было установлено, что однофазные твердые растворы $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образуются при замещении висмутом до 10 мол% кальция. Следует отметить, что в композите III основной фазой выступал твердый раствор $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а присутствующие в меньших количествах фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и Co_3O_4 являлись примесными. В образцах же IV–VI основной фазой являлся слоистый кобальтит кальция-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, а в роли примесных фаз выступали твердый раствор $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и оксид кобальта Co_3O_4 , при этом образец VI в пределах погрешности РФА состоял только из двух фаз — $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ и Co_3O_4 , а фаза твердого раствора $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в нем отсутствовала (рис. 1).

Как следует из анализа результатов СЭМ (рис. 2), композиционные материалы состояли из зерен трех типов: тонких пластин (чешуек) фазы твердого раствора $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ толщиной 2–3 мкм и шириной до 30 мкм, мелких кристаллов Co_3O_4 и тонких (толщиной менее 1 мкм) пластин (чешуек) фазы

$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ шириной около 50–200 мкм, собранных в стопки толщиной до 40 мкм.

В табл. 2 представлены данные МРСА различных областей композиционных материалов (рис. 2). Как показывает сравнение данных, приведенных на рис. 1, 2 и в табл. 2, результаты СЭМ и МРСА хорошо согласуются с данными РФА и подтверждают фазовую и химическую неоднородность образцов III–VI, а также свидетельствуют о сложном характере распределения элементов и отдельных фаз по всему объему композитов. Так, зерна Co_3O_4 в объеме керамики располагаются как между зернами фаз твердого раствора $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2, а) или стопками пластин фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ (рис. 2, б–г), так и внутри этих стопок между отдельными чешуйками фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$. Согласно результатам МРСА содержание Co_3O_4 внутри стопки чешуек достигает 40 мол% (область P_5 — рис. 2, г, табл. 2).

Кажущаяся плотность спеченных материалов возрастала от 2.47 для фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (образец I) до 2.87 для твердого раствора $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (образец II) и 4.14–4.87 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ для композитов III–VI (табл. 3). Таким образом, спекаемость материалов на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в шихту Bi_2O_3 , причем наибольший эффект проявляется при переходе от фазовооднородных материалов (образцы I, II) к фазово неоднородным (композиционным) (образцы III–VI). Следует отметить, что данный результат коррелирует с выводами работы [23].

В табл. 2 представлены рассчитанные на основании результатов РФА параметры кристаллической структуры слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (образец I), твердого раствора на его основе $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (образец II), которые находятся в хорошем согласии с литературными данными [9, 20], а также преобладающих фаз, входящих в состав композиционного материала (образцы III–VI). Необходимо отметить, что близость значений ионных радиусов катионов, входящих в состав фаз $\{R(\text{Bi}^{3+}) = 0.102 \text{ нм}, R(\text{Ca}^{2+}) = 0.100 \text{ нм} \text{ и } R(\text{Co}^{3+}) = 0.063 \text{ нм}, R(\text{Bi}^{5+}) = 0.074 \text{ нм} \text{ для к. ч.} = 6 [27]\}$, позволяет предположить при образовании фазово неоднородных материалов (образцы III–VI) возможность комплексного замещения катионов в твердых растворах сложного состава (например, $(\text{Ca}, \text{Bi})_3(\text{Co}, \text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$ или $\text{Bi}_2\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Bi})_{1.7}\text{O}_y$ за счет частичного замещения катионов кобальта катионами висмута $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, возможность осуществления которого показана в работе [28]).

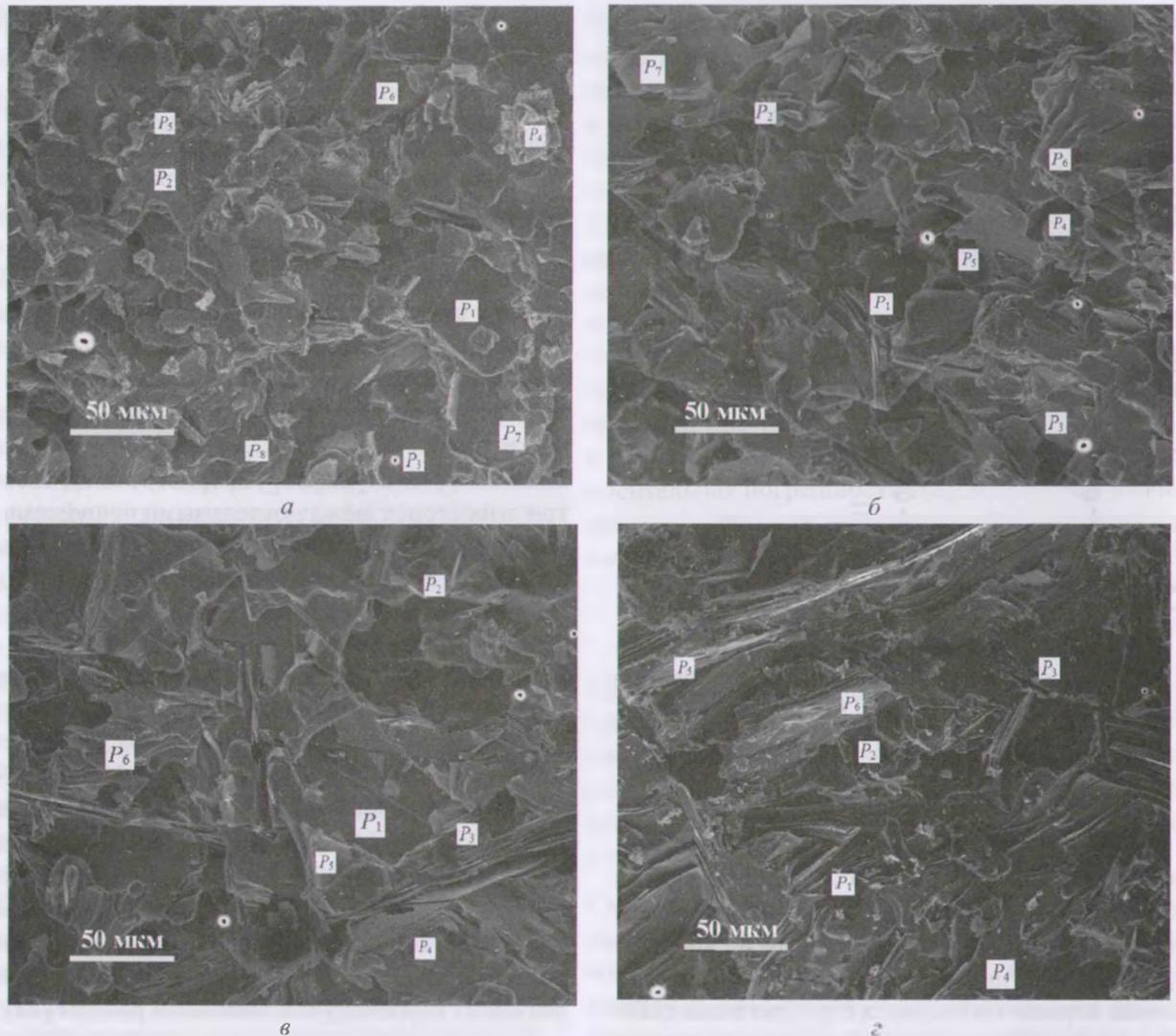


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов фазово неоднородных образцов III (а), IV (б), V (в), VI (г).

P_1, P_2, \dots, P_8 — области, для которых определен элементный состав.

Зависимости $\Delta I/I_0 = f(T)$ для исследованных материалов были линейными в температурном интервале 300–1100 К, а величина КЛТР материалов изменялась в пределах $(11.4-12.8) \cdot 10^{-6}$ К и для висмутсодержащих образцов была ниже, чем для слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Как следует из анализа данных, приведенных на рис. 3, все исследованные в работе материалы являлись полупроводниками p -типа ($\partial\sigma/\partial T > 0$, $S > 0$, рис. 3 а, б), при этом характер проводимости фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ вблизи 900 К изменялся от полупроводникового к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$), что обусловлено частичным восстановлением образцов с повышением температуры.

Величина электропроводности была максимальной для образца I (фаза $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$), для образца II (твердый раствор $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) она уменьшалась, после чего возрастала для образцов III, IV и снова уменьшалась для образцов V, VI (рис. 3, а). Столь сложный ход концентрационной зависимости электропроводности полученных в данной работе материалов обусловлен различными причинами. Частичное замещение $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда — «дырок» — по реакции $e + p \rightarrow 0$, что и обуславливает снижение проводимости образца II по сравнению с образцом I. Последующее небольшое возрастание σ образцов III, IV обусловлено наличием в их составе помимо твердого раствора

Таблица 2

Результаты анализа состава областей P_1, P_2, \dots, P_8 (рис. 2) по данным МРСА

Образец	Рисунок	Анализируемая область	Состав по данным МРСА, мол%			Фазовый состав
			$\text{BiO}_{1,5}$	CaO	CoO_x	
III	2, а	P_1	6.49	37.57	55.94	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
		P_2	25.31	35.55	39.14	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_3	6.70	37.80	55.50	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
		P_4	10.02	35.63	54.35	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$
		P_5	9.89	37.74	52.37	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$
		P_6	7.56	23.96	68.48	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_7	5.38	27.21	67.41	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_8	25.56	34.97	39.47	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
IV	2, б	P_1	13.48	29.54	56.98	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_2	11.62	23.50	64.88	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_3	15.07	29.08	55.85	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_4	3.89	6.39	89.74	Co_3O_4
		P_5	14.30	28.33	57.37	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_6	3.08	8.33	88.59	Co_3O_4
		P_7	6.79	33.71	59.50	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$
V	2, в	P_1	30.24	34.64	35.12	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_2	24.56	26.83	48.61	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_3	11.21	13.32	75.47	Co_3O_4
		P_4	4.98	8.71	86.31	Co_3O_4
		P_5	30.20	32.66	37.15	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
VI	2, г	P_6	29.07	33.33	37.60	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_1	4.14	5.96	89.90	Co_3O_4
		P_2	8.07	6.35	85.58	Co_3O_4
		P_3	33.80	33.54	32.66	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$
		P_4	32.97	31.81	35.22	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$
		P_5	25.59	25.35	49.06	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$
		P_6	25.78	23.53	50.69	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y, \text{Co}_3\text{O}_4$

$\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ высокопроводящей фазы слоистого кобальтита кальция-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$. Снижение электропроводности образцов V, VI вызвано, по-видимому, тем, что в них значительно возрастает содержание низкопроводящей фазы Co_3O_4 .

Значения кажущейся энергии активации электропроводности E_a полученных образцов незначительно изменялись в пределах 0.071–0.089 эВ (табл. 2). Из этого следует, что создание фазовой неоднородности в материале на основе кобальтитов кальция и

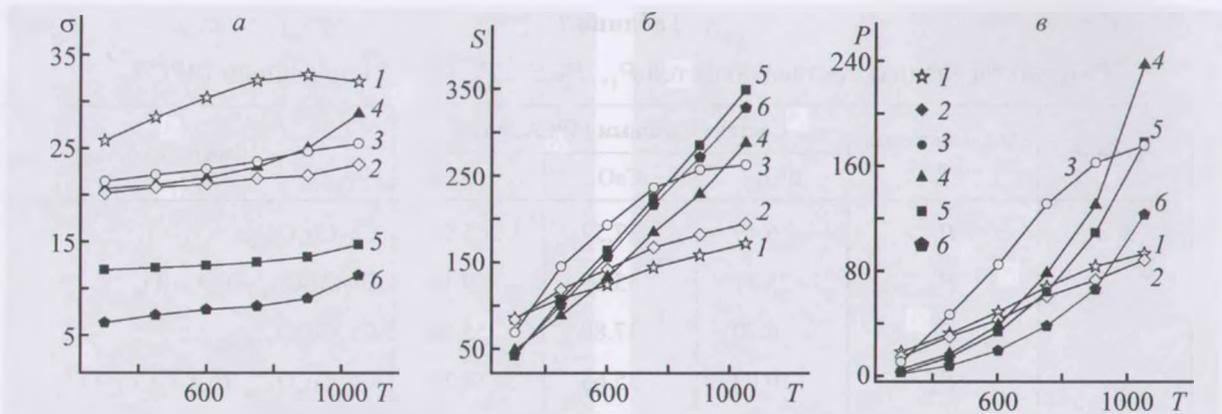


Рис. 3. Зависимость электропроводности σ ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) (а), коэффициента термоэдс S ($\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$) (б) и фактора мощности P ($\text{мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) (в) образцов I (1), II (2), III (3), IV (4), V (5) и VI (6) от температуры T (К).

Таблица 3

Значения кажущейся плотности $\rho_{\text{эксп}}$, кажущейся энергии активации электропроводности E_a и параметров кристаллической структуры преобладающих фаз материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута

Образец	$\rho_{\text{эксп}}$, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	E_a , эВ	Преобладающая фаза	Параметры кристаллической структуры преобладающей фазы					
				a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , град	V , нм^3
I	2.47	0.072	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	0.4836(5)	0.4561(5)	0.2821(5)	1.083(1)	98.19(5)	0.2365(7)
II	2.87	0.073		0.4854(7)	0.4588(7)	0.2827(5)	1.090(1)	98.15(8)	0.2402(10)
III	4.14	0.089		0.4846(9)	0.4563(9)	0.2824(6)	1.090(1)	98.25(11)	0.2385(12)
IV	4.56	0.079	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4948(9)	0.4739(7)		1.464(2)	93.12(19)	0.3429(17)
V	4.64	0.071		0.4937(9)	0.4747(9)		1.468(3)	93.30(20)	0.3434(22)
VI	4.87	0.073		0.4961(9)	0.4741(7)		1.466(3)	93.12(19)	0.3425(18)

висмута $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ практически не влияет на энергетику электропереноса в ее объеме; наибольшие значения E_a наблюдались для образцов III, IV, которые характеризовались близким содержанием высокопроводящих фаз ($\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$).

Величина коэффициента термоэдс спеченных поликристаллических материалов возрастала при увеличении температуры и с ростом содержания в ней оксида висмута, причем наиболее заметный рост наблюдался при переходе от однофазных образцов (I и II) к фазово неоднородным (III–VI) (рис. 3, б). Значения фактора мощности образцов также увеличивались с ростом температуры (рис. 3, в). Наибольшее значение фактора мощности ($P_{\text{max}} \approx 0.24 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при 1100 К, что почти в 3 раза больше, чем для однофазных ма-

териалов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при той же температуре) наблюдалось у образца IV, содержащего высокопроводящие фазы $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ в близком к эквимолярному соотношении.

Полученные результаты позволяют заключить, что создание фазовой неоднородности в оксидных материалах является перспективным методом улучшения их термоэлектрических свойств (в частности, повышения фактора мощности).

Выводы

1. В работе методом твердофазных реакций получены материалы на основе слоистых кобальтитов кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и кальций-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, являю-

нившиеся полупроводниками *p*-типа. Исследован характер температурных зависимостей теплового расширения, электропроводности, термоэдс материалов.

2. Показано, что величина КЛТР в зависимости от состава материалов изменяется в интервале $(11.4-12.8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Наибольшее значение фактора мощности ($\approx 0.24 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при температуре 1100 К) установлено для фазово неоднородного материала, содержащего кобальтиты кальция $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и кальция-висмута $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$, примерно в эквимольном соотношении.

3. Определенные функциональные характеристики данного термоэлектрического материала свидетельствуют о потенциальной перспективности использования его в высокотемпературных термоэлектродвигателях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 15-33-50134 мол_нр).

Список литературы

- [1] Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 188 с. (*Ioffe A. F. Semiconductor Thermoelements, and Thermoelectric Cooling. London: Infosearch, 1957. 184 p.*)
- [2] Шевельков А. В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3–21 (*Shevelkov A. V. // Russ. Chem. Rev. 2008. N 77 (1). P. 1–19.*)
- [3] Дмитриев А. В., Звягин И. П. // УФН. 2010. Т.180. № 8. С. 821–838 (*Dmitriev A. V., Zvyagin I. P. // Phys.-Usp. 2010. V. 53. N 8. P. 789–803.*)
- [4] Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Eds K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India, 2002. 255 p.
- [5] Wang H., Sun X., Yan X. et al. // J. Alloys a. Comp. 2014. V. 582. P. 294–298.
- [6] Sotelo A., Rasekh Sh., Madre M. A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1763–1769.
- [7] Zang Y., Wang S.L., Liu A.P. et al. // Appl. Phys. A. 2010. V. 98. P. 281–284.
- [8] Sotelo A., Guilmeau E., Madre M.A. et al. // Bol. Soc. Esp. Ceram. 2008. V. 47. N 4. P. 225–228.
- [9] Masset A. C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 1. P. 166–175.
- [10] Asahi R., Sugiyama J., Tani T. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 155103-1–155103-7.
- [11] Tang G., Tang C., Xu X. et al. // Solid State Commun. 2010. V. 150. P. 1706–1709.
- [12] Boullay P., Domengès B., Hervieu M. et al. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1482–1489.
- [13] Takeuchi T., Kondo T., Soda K. et al. // J. Electr. Spectr. a. Related Phen. 2004. V. 137. P. 595–599.
- [14] Rasekh Sh., Madre M. A., Diez J. C. et al. // Bol. Soc. Esp. Ceram. 2010. V. 49. N 5. P. 371–376.
- [15] Karppinen M., Yamauchi H. // Mater. Sci. Eng. R. 1999. V. 26. P. 51–96.
- [16] Fergus J. W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 525–540.
- [17] Li S., Funahashi R., Matsubara I. et al. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2424–2427.
- [18] Xu G., Funahashi R., Shikano M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 3760–3762.
- [19] Liu Yuheng, Lin Yuanhua, Jiang Lei et al. // J Electroceram. 2008. V. 21. P.748–751.
- [20] Park J. W., Kwak D. H., Yoon S. H., Choi S. C. // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. V. 117. N 5. P. 643–646.
- [21] Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Мацукевич И. В. и др. // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 49–55 (*Klyndyuk A. I., Krasutskaya N. S., Matsukevich I. V. et al. // J. Thermoelectricity. 2011. N 4. P. 47–53.*)
- [22] Гусаров В. В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. № 12. С.1959–1964 (*Gusarov V. V. // Russ. J. Gen. Chem. 1997. V. 67. N 12. P. 1846–1851.*)
- [23] Гусаров В. В., Суворов С. А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 3. С. 525–530 (*Gusarov V. V., Suvorov S. A. // Russ. J. Appl. Chem. 1993. V. 66. N 3. P. 1529–1534.*)
- [24] Клындюк А. И., Чижова Е. А. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 5. С. 611–622 (*Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. N 5. P. 550–561.*)
- [25] Tripathi A. K., Lal H. B. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. N 2. P. 233–242.
- [26] Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00–042–1467.
- [27] Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. 1969. V. B25. Pt 5. P. 946–960.
- [28] Клындюк А. И., Мацукевич И. В. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 9. С. 1025–1031 (*Klyndyuk A. I., Matsukevich I. V. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. N 9. P. 944–950.*)