

температур 360–520 К, а для $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ соответственно 0,99–1,0 эВ (700–1000 К) и 0,09–0,13 эВ (360–520 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков / Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Wang J. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zhen // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Затюпо А.А. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 44–46.
5. Башкиров Л.А. Синтез и структура твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных из прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 / Л. А. Башкиров, Г.П. Дудчик, А.А. Глинская, И.А. Великанова // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорган. в-в. С. 93–99.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.

УДК 665.654+549.5+537.31/.32

Е.А. Чижова¹, доц., канд. хим. наук,
А.И. Клындюк¹, доц., канд. хим. наук,
С.В. Шевченко¹, ассист., канд. хим. наук,
А.В. Крищук¹, студ.,
И.В. Мацукевич², зав. лаб., канд. хим. наук
¹БГТУ, Минск
²ИОНХ НАН Беларуси, Минск

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть преобразована в электрическую энергию в термоэлектрических

генераторах (ТЭГ), функционирующих при высоких температурах. Для создания высокотемпературных ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах. Перспективной основой для новых высокотемпературных термоэлектриков является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, поскольку его производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью [1]. Соединение $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является полупроводником p -типа, на воздухе оно устойчиво до температуры 1199 К, при которой распадается на фазу $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и твердый раствор $(\text{Co},\text{Ca})\text{O}$, содержащий около 5 мол.% CaO [2]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, а его структура образована чередующимися слоями $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (структурный тип NaCl) и $[\text{CoO}_2]$ (структурный тип CdI_2). Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является несоизмеримой фазой и его можно рассматривать как наноструктурированный материал. Известно, что функциональные (термоэлектрические) характеристики (фактор мощности $P = S^2 \cdot \sigma$ и показатель термоэлектрической добротности (параметр Иоффе) $Z = P/\lambda$ и $ZT = (P \cdot T)/\lambda$) керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают традиционным термоэлектрикам, но могут быть улучшены за счет использования вместо традиционного твердофазного «растворных» низкотемпературных методов синтеза [3], при частичном замещении ионов кальция или кобальта, а также при использовании специальных методик спекания (спекание под давлением, в электрической дуге и т.д.).

Целью настоящей работы являлось повышение термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ за счет получения более плотных образцов в условиях перитектоидного спекания, а также за счет создания в образцах химической и фазовой неоднородности. Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксида кобальта (II, III) и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов были синтезированы образцы $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0; 0,2$). Затем после промежуточного помола из порошка прессовали бруски, которые в дальнейшем подвергали отжигам в интервале температур 1163–1293 К (таблица) в различных средах (воздух, кислород, азот).

Перитектоидное спекание образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ проводили на воздухе при 1473 К (24 ч). Затем образцы подвергали окислительному

отжигу в режиме: 973 К (8 ч), 1173 К (36 ч) до восстановления структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Величину кажущейся плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по размерам и массе образцов (для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ рентгенографическая плотность составляет $4,677 \text{ г/см}^3$ [4]). Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин.

Все образцы, спеченные в атмосфере азота, были бледно-коричневого цвета. После высокотемпературных измерений электропроводности или термо-ЭДС данные образцы меняли бледно-коричневую окраску на черную. Это может быть объяснено доокислением кальциево-кобальтитной керамики, сопровождающимся изменением ее фазового состава.

Полученные материалы являлись полупроводниками ($d\sigma/dT > 0$) p -типа ($S > 0$), за исключением керамики составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженных в среде азота при температурах 920 К и 970 К соответственно, для которых зависимости $\sigma = f(T)$ были слабо убывающими. Как видно из таблицы, наибольшей электропроводностью при 1100 К характеризовалась керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\sigma_{1100} = 82,61 \text{ См/см}$), полученная в условиях перитектоидного спекания, а также керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженная в среде азота при температуре 1193 К ($\sigma_{1100} = 83,75 \text{ См/см}$), что почти в два раза выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченного на воздухе при 1193 К ($\sigma_{1100} = 44,81 \text{ См/см}$).

Значения фактора мощности и термо-ЭДС керамики увеличивались с ростом температуры для всех полученных образцов, при этом наибольшее значение коэффициента Зеебека при температуре 1100 К демонстрировала керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0; 0,2$), отожженная в среде кислорода при 1243 К (таблица).

Наивысшие значения фактора мощности при 1100 К наблюдались для образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$, отожженных в кислороде при 1243 К ($P = 422,2 \text{ мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$), что в 3,5 раза выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченного на воздухе при 1193 К). Заметно более высокие значения фактора мощности (по сравнению с базовым кобальтитом кальция, полученным традиционным способом) наблюдаются и для образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженных в атмосфере азота при температуре как выше, так и ниже температуры перитектоидного распада.

Таблица 1 – Значения кажущейся плотности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности образцов керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, отожженных в различных режимах

Условия спекания		Номинальный состав	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м·К ²)	
Атмосфера	Температура, К						
Воздух	1473*	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	4,04	82,61	190,7	300,4	
	1193	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	2,77	44,81	164,1	120,6	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	2,87	29,44	170,0	85,13	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$	2,72	34,10	273,3	254,6	
	1243	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	3,01	37,85	170,9	110,5	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	3,20	32,57	136,6	60,8	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$	3,11	52,03	229,0	272,9	
	Азот	1163	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	2,63	37,27	219,3	179,2
		1193	$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	2,76	34,47	287,9	285,6
$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$			2,76	83,75	212,4	377,8	
1243		$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	2,73	48,40	230,0	256,0	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	2,95	17,33	229,2	91,10	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$	2,85	48,36	271,3	356,0	
Кислород	1243	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	2,69	25,15	322,9	262,3	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	2,73	31,59	365,5	422,2	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$	2,53	15,24	335,3	171,4	
	1293	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	2,62	49,54	207,7	213,7	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$	2,73	19,15	312,2	186,7	
		$\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$	2,86	16,10	238,6	91,69	

* – перитектоидное спекание с последующим окислительным отжигом

Образец $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченный в условиях перитектоидного распада также продемонстрировал рост фактора мощности в 2,5 раза, что связано со значительным (до 86% от рентгенографической) увеличением плотности образца, и, как следствие, ростом его электропроводности.

Ожидаемый рост плотности образцов происходит за счет высокой температуры спекания. Однако при нагревании выше 1199 К кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ подвергается перитектоидному распаду, а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада – фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [2]. Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество

низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образцы подвергаются длительному низкотемпературному окислительному отжигу [5].

Таким образом, достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция за счет увеличения плотности (снижения пористости) керамики путем спекания образцов в условиях перитектоидного распада, а также при создании в образцах фазовой и химической неоднородности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.
3. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I. // Journal of Applied Chemistry.– 2013.– 1 (1).– P.73-84.
4. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2013.– V. 33, N 10.– P. 1747–1754.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia.– 2014.– V. 73.– P. 251–258.

О. С. Залыгина, доц., канд. техн. наук,
В. И. Чепрасова, мл. наун. сотр.,
О. Ю. Кузьменкова студ.
БГТУ, Минск

ОБ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В настоящее время одной из проблем гальванического производства является образование отработанных технологических растворов, в частности, отработанных электролитов цинкования, которые характеризуются высокой концентрацией ионов Zn(II) .