

УДК 536.413:537.31/.32:54–31:54.052:666.654

И. В. Мацукевич, аспирант (БГТУ); **А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
О. Ю. Колосовская, студент (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, И ЕЕ СВОЙСТВА

При помощи колориметрии, турбидиметрии, термогравиметрии, дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа изучены процессы, протекающие при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами. Исследованы кристаллическая структура и микроструктура, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС образцов, рассчитаны значения их фактора мощности. Показано, что наличие растворной стадии позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

Using colorimetry, turbidimetry, thermogravimetry, differential thermal analysis and X-ray analysis the processes taking place at preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics by means of different methods were studied. The crystal structure and microstructure, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF of the samples were investigated and values of their power factor were calculated. It is shown that presence of solution stage let us obtain more dense and fine-grained ceramics, which characterizes more higher values of electrical conductivity and power factor.

Введение. Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость (по сравнению с традиционными термоэлектриками), в связи с чем может рассматриваться как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии [1]. Известно, что функциональные свойства керамических образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных методом твердофазных реакций, хуже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ «мягкими», растворными методами синтеза [2, 3]. Учитывая это, исследование процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в ходе различных методов синтеза, а также влияния метода получения на микроструктуру и свойства образующейся при этом керамики представляется актуальной проблемой, имеющей научное и практическое значение.

В данной работе при помощи комплекса независимых методов исследованы процессы, протекающие при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами, а также изучено влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру и физико-химические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Методика эксперимента. При получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методом твердофазных реакций (метод А) использовали CaCO_3 (ч.) и Co_3O_4 (ч.), которые в молярном соотношении 9 : 4 смешивали в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Германия) с добавлением этанола, из полученной шихты под давлением 0,13 МПа прессовали диски диаметром 25 мм и

толщиной 3–5 мм и отжигали их на протяжении 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6 (с добавлением этанола), перепрессовывали под давлением 0,26 МПа в форме брусков размером 5×5×30 мм, которые спекали в течение 4–20 ч при 1193 К.

Для синтеза образцов методом Б готовили водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C = 0,6$ М), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) ($C = 0,8$ М) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C = 0,5$ М), которые смешивали в объемном соотношении 1 : 1 : 5. При использовании методов В и Г к полученному раствору дополнительно добавляли раствор этиленгликоля ($n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1 : 1$). При синтезе образцов методом Г (золь-гель методом) рН образовавшегося раствора доводили до значения примерно 2,5, добавляя концентрированный раствор NH_4OH (ос.ч.). Контроль рН осуществляли при помощи рН-метра рН-150М. Полученные растворы упаривали на магнитной мешалке с подогревом ИКА RH basic 2 при 343–363 К до образования тягучего розового геля. За процессами, протекающими в растворах при их смешивании и упаривании, следили при помощи фотометра КФК-3-01, используя методы колориметрии и турбидиметрии.

Полученный гель сушили при 383–403 К на электроплитке до образования розового (метод Б), а в случае методов В и Г – темно-серого ксерогеля. Ксерогели измельчали, высушивали на электроплитке при 433–453 К до образования черного порошка, который отжигали в муфельной печи на протяжении 4 ч при 873 К. Прокаленный черный порошок тщательно перетирали и прессовали с добавлением этанола в виде таблеток и брусков, которые отжигали в течение 10–12 ч в интервале температур 1123–

1173 К с последующим спеканием на протяжении 8 ч при 1183 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР, t) керамики рассчитывали по уравнению Дебая – Шеррера: $t = 0,9\lambda / \beta \cos\Theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – уширение рефлекса; Θ – дифракционный угол [4]. Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) определяли при помощи иодометрического титрования.

Термический анализ смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков ксерогелей, являющихся промежуточными продуктами при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, после высушивания при 403 К проводили при помощи системы термического анализа Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298–1173 К со скоростью нагрева $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам.

Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, подробно описанным в [5, 6]. Значение фактора мощности (P) керамики рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$. Величины термического коэффициента линейного расширения (КЛТР, α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$ и $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. Спектры поглощения растворов, используемых при синтезе керамики методами Б и В, в процессе их упаривания практически не изменялись, из чего следует, что «растворная стадия» этих методов не сопровождается химическими превращениями, а сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне.

Одним из важнейших параметров при получении оксидной керамики золь-гель методом (метод Г) является pH среды, который необходимо строго контролировать, поскольку при слишком малых значениях pH (сильно кислая среда) золь гидроксида металла не образуется, а при слишком больших pH (нейтральная или щелочная среда) из раствора образуется не золь, а суспензия, частицы дисперсной фазы которой быстро седиментируют на дно сосуда.

В наших опытах осадок образовывался при $\text{pH} > 4,5^*$, причем увеличение pH растворов сопровождалось изменением их окраски (рис. 1). Анализ литературных данных [7] позволяет связать изменение окраски растворов с изменением координационного окружения катионов кобальта от $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (розовый, $1 < \text{pH} < 4$) до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (синий, $5 < \text{pH} < 8$).

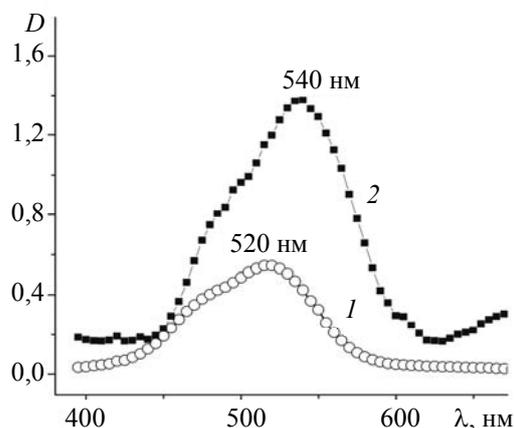


Рис. 1. Спектры поглощения рабочих растворов с различными значениями pH:
1 – pH = 1,3 (розовая окраска);
2 – pH = 8,2 (фиолетовая окраска)

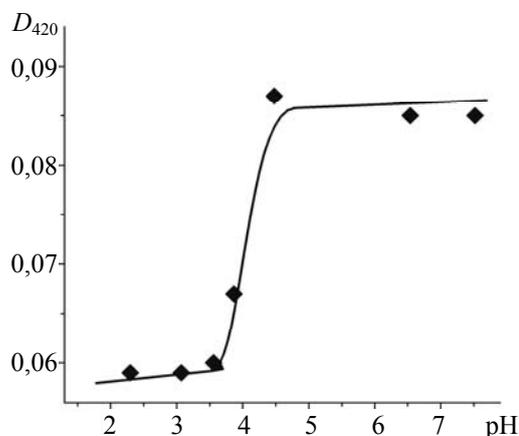


Рис. 2. Зависимость оптической плотности рабочего раствора от величины pH

В отличие от истинного раствора золь способен рассеивать свет, поэтому за процессом его образования можно следить при помощи турбидиметрического метода. Как видно из рис. 2, увеличение оптической плотности раствора, связанное с началом образования в нем коллоидных частиц, начинается при $\text{pH} = 3,7$.

* Растворы с выпавшим осадком также использовали для получения керамики по методике, применяемой в методах Б–Г. Этот метод получения керамики в статье обозначен как метод Д.

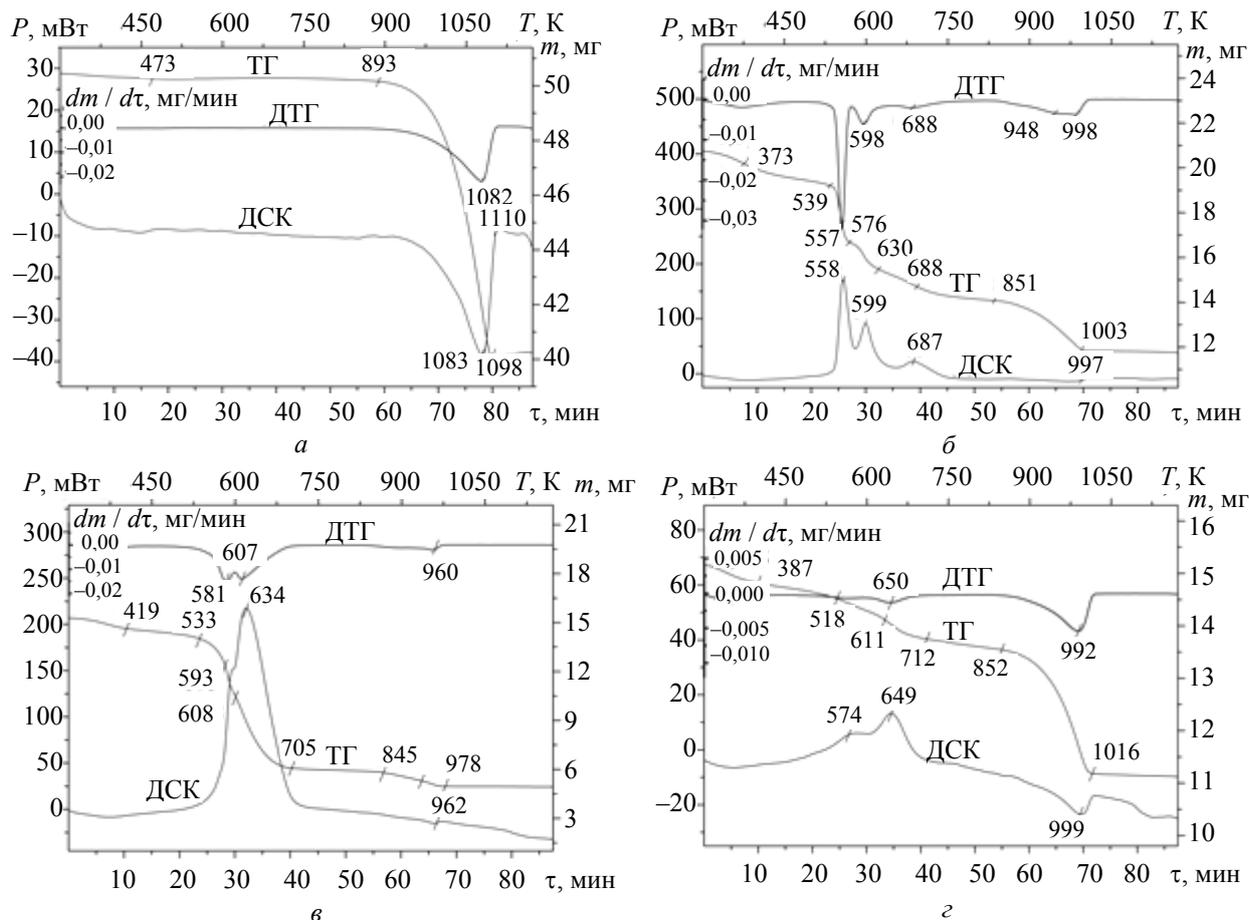


Рис. 3. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (а) и ксерогелей, использовавшихся при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б (б), В (в) и Г (г)

Таблица 1

Процессы, протекающие при нагреве прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных растворными методами

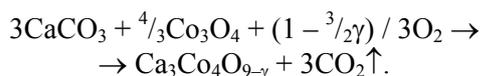
Этап	Метод получения						Протекающие процессы
	Б		В		Г		
	Интервал температур, К	Потеря массы, %	Интервал температур, К	Потеря массы, %	Интервал температур, К	Потеря массы, %	
1	298–539	7,55	298–533	7,89	298–518	3,67	Выделение свободной и связанной воды
2	539–851	24,69	533–845	53,54	518–852	7,51	Окисление органических составляющих
3	851–1173	11,09	845–1173	6,29	852–1173	16,01	Разложение CaCO_3 , образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

При попытке получения золя в среде с $\text{pH} = 3,7$ в процессе выпаривания раствора из него начинал выпадать осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чтобы избежать образования осадка, раствор подкисляли, доводя его pH до значения 2,5.

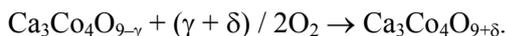
Результаты термического анализа смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков ксе-

рогелей, являющихся полупродуктами при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, приведены на рис. 3 и в табл. 1. Как видно, термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 (рис. 3, а) можно разбить на три участка, на первых двух из которых масса навески уменьшается, а на третьем – возрастает.

Потеря массы навеской на первом участке велика ($\approx 0,37$ и $\approx 0,21\%$ в интервалах температур соответственно $298 < T < 473$ К и $473 < T < 893$ К) и обусловлена, очевидно, выделением из порошка адсорбированной и слабосвязанной воды, а также, возможно, разложением частиц CaCO_3 субмикронного размера [8]. При 893 К начинается интенсивная ($\approx 20,06\%$) потеря массы навеской, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 К (рис. 3, а, кривая ДСК) и отвечающая разложению CaCO_3 (которое, согласно [9], на воздухе начинается вблизи 900 К) с образованием продукта реакции – слоистого кобальтита кальция:



Возрастание массы навески на третьем этапе ($1098 < T < 1197$ К, $\approx 0,41\%$), сопровождающееся малым и размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 К, обусловлено донасыщением кобальтита кальция атмосферным кислородом:



Разложение ксерогелей, образующихся при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методами Б–Г, также протекает в три этапа (рис. 3, б–г, табл. 1), которые, однако, имеют несколько иную природу. На первом этапе (≈ 298 –530 К) из образцов выделяется свободная и связанная вода [5], содержание которой в ксерогелях варьируется в пределах 3,67–7,89%.

Потеря массы ксерогелями на втором участке кривой ТГ (втором этапе) (≈ 530 –850 К) составляет 7,51–53,54%, сопровождается выраженными экзотермическими эффектами при температурах 558–687 К (метод Б), 634 К (метод В), 574–649 К (метод Г) и происходит вследствие окисления органических компонентов ксерогелей кислородом воздуха, а также кислородом, выделяющимся при разложении нитратов кальция и кобальта, до CaCO_3 и Co_3O_4 [5, 6]. Интересно отметить, что потеря массы ксерогелем, образующимся при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ по методу В, намного превышает потерю остальными образцами, причем эта потеря массы сопровождается очень большим тепловыделением ($P_{\text{макс}} \approx 225$ мВт). Причина этого, по всей видимости, заключается в том, что органические компоненты (лимонная кислота, этиленгликоль) растворов, используемых в методах Б и Г, в процессе выпаривания растворов частично переходят в газовую фазу (покидая раствор); при нагреве же раствора, используемого в методе В, между этими компонентами протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию довольно прочной полимерной матрицы.

Потеря массы ксерогелями на третьем этапе (≈ 850 –1173 К), сопровождающаяся слабым и размытым эндотермическим эффектом при 997 К (метод Б), 962 К (метод В) и 999 К (метод В), составляет 6,29–16,01% и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [5, 6, 8]. Потеря массы всеми ксерогелями на третьем этапе составляет около 20% от массы конечного продукта, из чего следует, что после второго этапа разложения кальций в образцах действительно находится в виде карбоната (CaCO_3), а не в другом виде, например оксалата (CaC_2O_4) или гидроксида ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Как видно из рис. 4, ксерогель, полученный методом Б, имеет крупноячеистую структуру, в которой ячейки размером ≈ 40 мкм разделены более крупными пустотами; структура ксерогелей, полученных методами Г и Д, также ячеистая и состоит из ячеек (пузырьков), имеющих размеры порядка 10–20 мкм*, причем в узлах ксерогеля Д наблюдаются частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером около 1–2 мкм (рис. 4, г), более или менее равномерно распределенные по объему ксерогеля. Ячеистость структуры ксерогеля, полученного методом В, на микрофотографии не проявляется (рис. 4, б), что, очевидно, вызвано следующими причинами: полимерная матрица, образующаяся в результате поликонденсации лимонной кислоты и этиленгликоля в растворе, являющемся предшественником этого ксерогеля, довольно прочна и разрушается при температурах, более высоких, чем те, при которых он был получен (383–403 К). Иными словами, ввиду высокой прочности каркаса ксерогеля, полученного методом В, в его структуре имеются главным образом закрытые поры, тогда как в остальных полученных растворными методами ксерогелях отдельные поры раскрываются и соединяются, образуя пространственную сетку открытых пор.

Полученный методом А образец после завершения синтеза был, в пределах погрешности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 5, кривая 5), а параметры его кристаллической структуры (табл. 2) хорошо согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми параметры элементарной ячейки для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ составляют $a = 0,48376(7)$ нм; $b_1 = 0,45565(6)$ нм; $b_2 = 0,28189(4)$ нм; $c = 1,0833(1)$ нм; $\beta = 98,06(1)^\circ$ [9].

* В отвержденных каналах и узлах Плато, формирующих пространственный каркас ксерогелей (твердых пен), различается большое количество пузырьков (ячеек) микронного и субмикронного размеров (рис. 4); таким образом, ксерогели представляют собой полидисперсные твердые пены, причем полидисперсность сильнее выражена у ксерогелей, полученных золь-гель методом и методом осаждения.

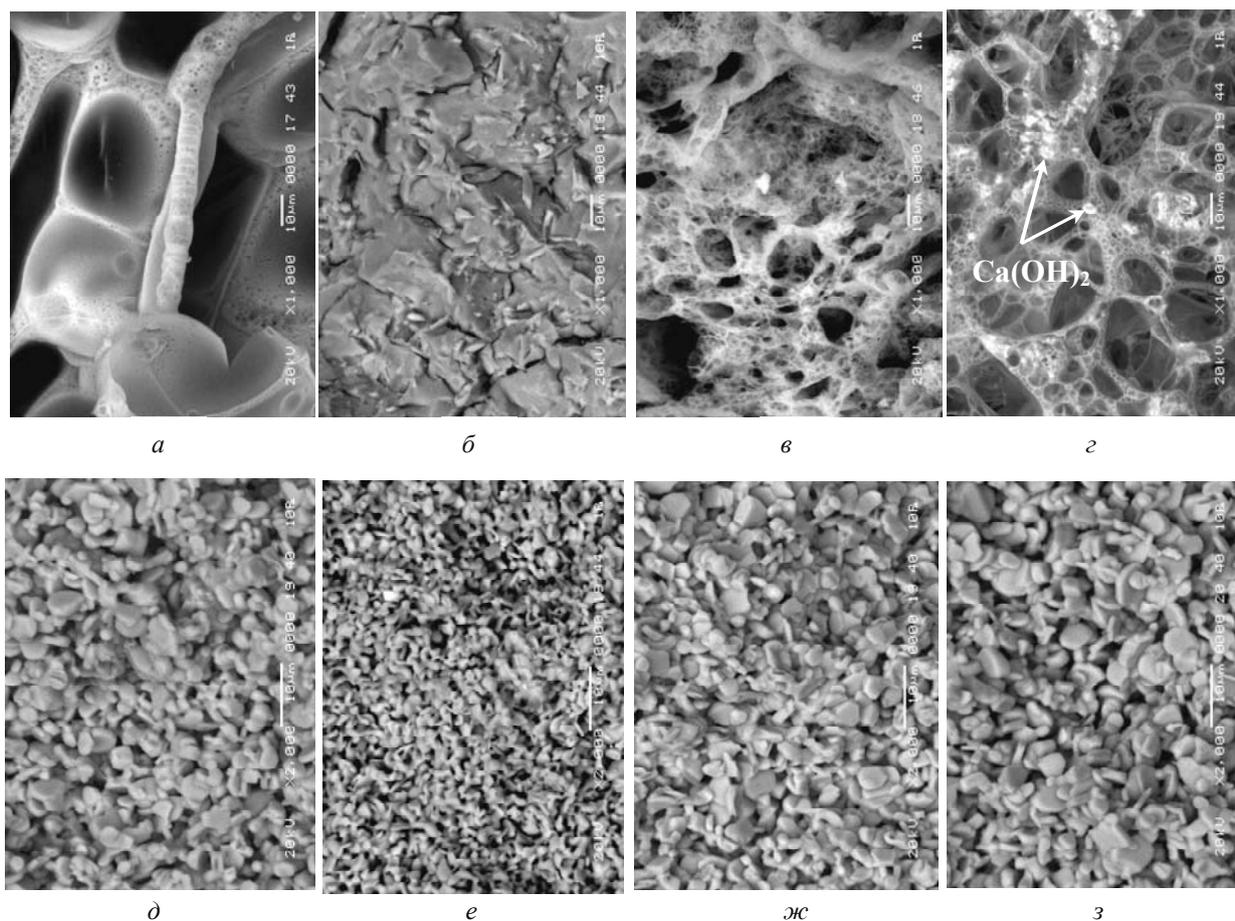


Рис. 4. Микроструктура ксерогелей (*a–г*) и поверхности сколов (*д–е*) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методами Б (*a, д*), В (*б, е*), Г (*в, ж*) и Д (*з, з*)

Как видно из рис. 5, образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в образцах, полученных методами Б–Г, начинается при 873 K^* (кривая 2) и почти завершается после отжига керамики в течение 4 ч при 1123 K (кривая 3). Таким образом, использование этих методов синтеза позволяет значительно уменьшить температуру (на 50 K) и сократить время синтеза (в 3 раза) слоистого кобальтита кальция.

После термообработки при температуре 1183 K керамические образцы слоистого кобальтита кальция, полученные растворными методами, были, в пределах точности РФА, однофазными и имели структуру $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [10] с параметрами элементарной ячейки $a = 0,4820\text{--}0,4835 \text{ нм}$; $b_1 = 0,4554\text{--}0,4571 \text{ нм}$; $b_2 = 0,2802\text{--}0,2885 \text{ нм}$; $c = 1,085\text{--}1,088 \text{ нм}$; $\beta = 97,82\text{--}98,37^\circ$ (табл. 2).

* При использовании метода В наиболее интенсивные рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдаются уже после термообработки образца при 423 K (рис. 5, *в*, кривая 1). На дифрактограммах порошка, полученного методом Г с той же термической предысторией, заметны выраженные рефлексы полупродуктов синтеза (фаз CaCO_3 и Co_3O_4), отсутствующие в порошке, полученном методом Б (рис. 5, *б*, кривая 1).

Величина индекса кислородной нестехиометрии (δ) образца, полученного методом А, составила $0,29$, а образцов, полученных методами Б–Д, была несколько выше ($\delta = 0,35\text{--}0,58$ (табл. 2)), что обусловлено более низкой температурой их термообработки. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, параметры кристаллической структуры образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных различными методами, с учетом различия в их кислородной нестехиометрии, находятся в хорошем согласии друг с другом.

Размеры ОКР керамики, полученной различными методами, отвечающие размерам ее отдельных зерен, были близки и составляли около 40 нм (за исключением образца, полученного методом Г, для которого размеры ОКР были несколько выше – $\approx 50 \text{ нм}$) (табл. 2). Учитывая совокупность результатов, полученных при помощи РФА, можно заключить, что на кристаллоструктурные характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ метод ее получения влияния практически не оказывает.

Кристаллиты керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ были анизометрическими и имели форму пластинок (чешуек), толщина которых, как правило, была меньше микрона, а размеры варьировались в пределах

1–10 мкм (рис. 4, ∂ –з) и были наименьшими для керамики, полученной методом В.

Пористость керамики составила 30% для образца, полученного методом А, и 14–17% для образцов, полученных методами Б–Д (табл. 2).

Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа, измерений кажущейся плотности и электронной микроскопии, можно заключить, что наличие растворной стадии (методы Б–Д) позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании метода твердофазных реакций (метод А).

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для исследованной керамики были практически линейными, из чего следует, что в интервале температур 300–1100 К кобальтит кальция не испытывает структурных фазовых превращений. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, ТКЛР керамики, полученной растворными методами (за исключением образца, полученного золь-гель методом), ниже, чем для полученной методом твердофазных реакций; причина этого, по всей видимости, заключается в меньшей пористости образцов, полученных из растворов.

Результаты изучения электрофизических и термоэлектрических свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной различными методами, приведены на рис. 6. Как видно, полученные в работе материалы являются полупроводниками p -типа ($\partial\sigma / \partial T > 0$, $S > 0$, рис. 6, a , b), при этом характер их электропроводности при температурах выше 800–900 К изменяется от полупроводникового к металлическому ($\partial\sigma / \partial T < 0$), что, очевидно, вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду.

Величина проводимости керамики, полученной методами Б–Г, была выше (для керамики, полученной методом Д, – несколько ниже), чем керамики, полученной методом А (рис. 5, a), причем наибольшей электропроводностью характеризовалась керамика, полученная методами В и Г ($\sigma_B / \sigma_A \approx \sigma_G / \sigma_A \approx 1,25$), что, по всей видимости, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов, полученных различными методами, изменялись в пределах 0,060–0,069 эВ (табл. 2), и для керамики, полученной при помощи растворных методов, были несколько ниже. Таким образом, результаты измерений электропроводности свидетельствуют, что использование растворной стадии при синтезе слоистого кобальтита кальция позволяет получить более электропроводящую керамику, перенос заряда в которой осуществляется с меньшими энергетическими затруднениями.

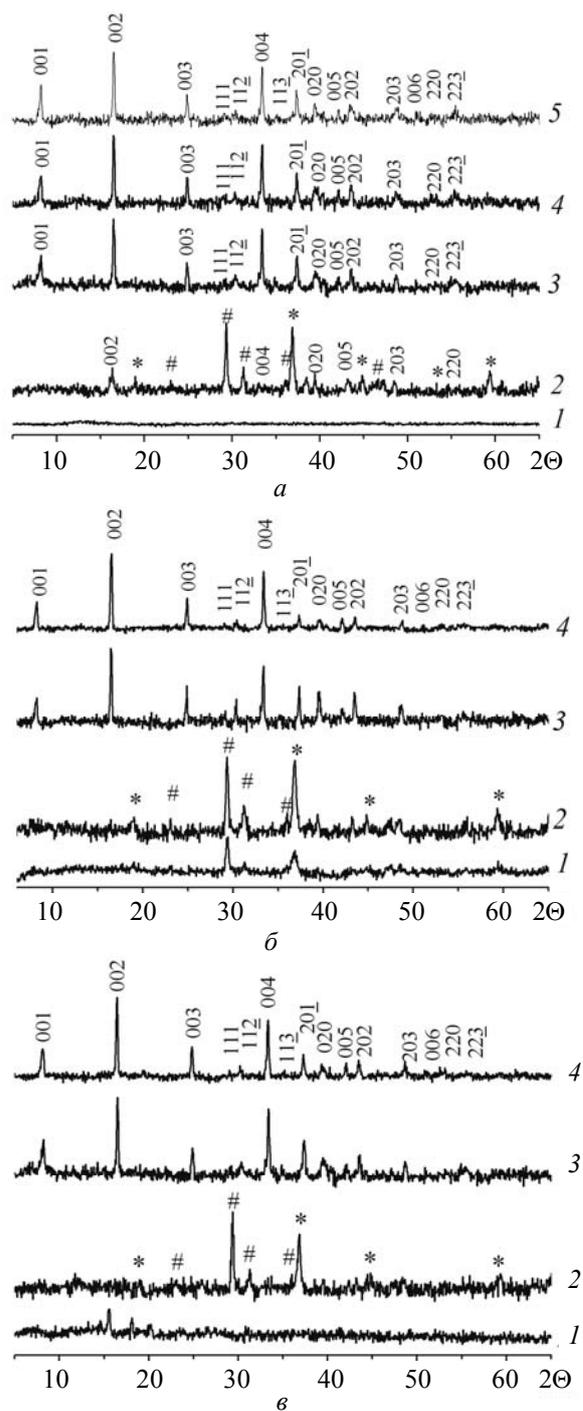


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных методами А (a , кривая 5), Б (a , кривые 1–4), Г (b) и В (b):
1 – образец, высушенный при 423 К;
2 – образец, отожженный в течение 4 ч при 873 К; 3 – образец, отожженный при 1123 К на протяжении 4 ч;
4 – образец, отожженный в течение 10 ч при 1123 К и на протяжении 8 ч при 1183 К; 5 – образец, полученный методом А и отожженный в течение 12 ч при 1173 К и на протяжении 12 ч при 1193 К;
* – CaCO_3 , # – Co_3O_4

Таблица 2

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), ТКЛР (α), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A), индекса кислородной нестехиометрии (δ), пористости (Π) и областей когерентного рассеяния (l) керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Параметр	Метод синтеза				
	А	Б	В	Г	Д
a , нм	0,4836(5)	0,4830(7)	0,4835(8)	0,4835(8)	0,4826(5)
b_1 , нм	0,4561(5)	0,4562(8)	0,4554(9)	0,4554(9)	0,4567(7)
b_2 , нм	0,2821(5)	0,2812(6)	0,2802(7)	0,2802(7)	0,2843(9)
c , нм	1,083(1)	1,085(1)	1,088(1)	1,088(1)	1,084(8)
β , °	98,19(5)	98,28(8)	98,37(9)	98,37(9)	97,88(6)
V , нм ³	0,2365(2)	0,2365(9)	0,2390(9)	0,2370(9)	0,2367(8)
b_1/b_2	1,617	1,622	1,617	1,625	1,606
δ	0,29	0,35	0,56	0,58	0,57
$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	1,29	1,28	1,22	1,31	1,20
E_A , эВ	0,069	0,065	0,066	0,068	0,060
Π , %	30	14	16	14	17
l , нм	40,8	36,7	36,8	51,9	37,7

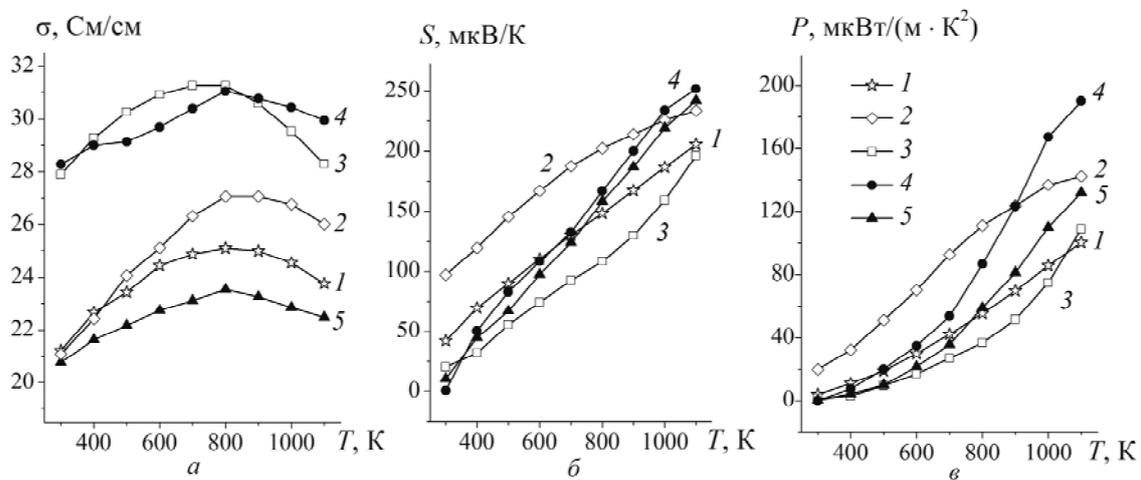


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методами А (1), Б (2), В (3), Г (4) и Д (5)

Как видно из данных, приведенных на рис. 6, б, значения коэффициента термо-ЭДС керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастали при увеличении температуры; при этом при высоких температурах величина термо-ЭДС керамики, полученной растворными методами (кроме образца, полученного методом В), была несколько выше, чем для керамики, полученной при помощи метода твердофазных реакций (метод А).

Величина фактора мощности исследованной керамики также увеличивалась с ростом температуры и при высоких температурах для всех образцов, полученных с использованием методов Б–Д, была выше, чем для керамики, полученной методом А (рис. 6, в), что обусловлено более высокими значениями как электропроводности, так и термо-ЭДС этих материалов. При этом наибольшее значение фактора мощности демонстрирует полученная методом Г керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – ≈ 190 мкВт/(м · К²) при температуре 1100 К,

что более чем в 2 раза превышает величину фактора мощности керамики, полученной методом А (≈ 90 мкВт/(м · К²) при той же температуре).

Заключение. Таким образом, в работе при помощи комплекса независимых методов изучены особенности процессов, протекающих при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными методами, а также исследовано влияние метода получения на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепловое расширение, электрофизические и термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

При помощи оптических методов исследования (колориметрия и турбидиметрия) подобран интервал рН, в котором образование прекурсора $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ протекает через стадию образования золя. Изучено влияние метода получения на микроструктуру ксерогелей, являющихся полупродуктами при получении керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ растворными методами.

Установлено, что разложение этих ксерогелей подчиняется общим закономерностям (в частности, протекает в три этапа), однако формирование полимерной матрицы в образце, получаемом методом В, приводит к интенсификации второго этапа разложения ксерогеля и к образованию более мелкозернистой керамики, чем при использовании методов Б и Г.

Показано, что выпадение осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при синтезе керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ золь-гель методом не препятствует получению однофазного (в пределах погрешности РФА) образца, кристаллическая структура, микроструктура и термо-ЭДС которого практически такие же, как у образца, полученного золь-гель методом.

Установлено, что наличие растворной стадии позволяет получить более плотную и мелкозернистую керамику слоистого кобальтита кальция, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

Авторы выражают благодарность Е. А. Чижовой, В. Г. Лугину, В. М. Кононовичу и Н. С. Красуцкой за помощь при проведении отдельных этапов эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – India: Trivandrum, 2002. – 255 p.

2. Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ nanoparticles by citrate sol-gel method / Y. Zhang [et al.] // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60. – P. 2443–2446.

3. Lerssongkram, N. Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by Sol-Gel Method Using PVA / N. Lerssongkram, S. Pinitsoontorn, N. Keawprak // KRU Research Journal. – 2011. – Vol. 16(1). – P. 11–19.

4. Синтез и исследование нанокмозитов на основе полупроводниковых оксидов SnO_2 и WO_3 / М. Н. Румянцева [и др.] // Вестник МГУ. Сер. 2, Химия. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 348–355.

5. 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 технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–102.

6. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.

7. Практическое пособие по общей и неорганической химии. В 3 ч. Ч. 2 / Н. Л. Абрамичева [и др.]; под ред. С. Ф. Дунаева. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 240 с.

8. Мацукевич, И. В. Влияние метода получения на микроструктуру и физико-химические свойства кобальтитов $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / И. В. Мацукевич, А. И. Клындюк // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 42–47.

9. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – С. 190.

10. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / А. С. Michel [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, N 1. – P. 166–175.

Поступила 02.03.2013