

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

© А. И. Клындюк,^{1@} Н. С. Красуцкая,¹ И. В. Мацукевич², Е. А. Тугова,³ Е. А. Чижова¹

¹Белорусский государственный технологический университет

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

²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск

³Физико-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 $(\text{Ca,Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. 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.

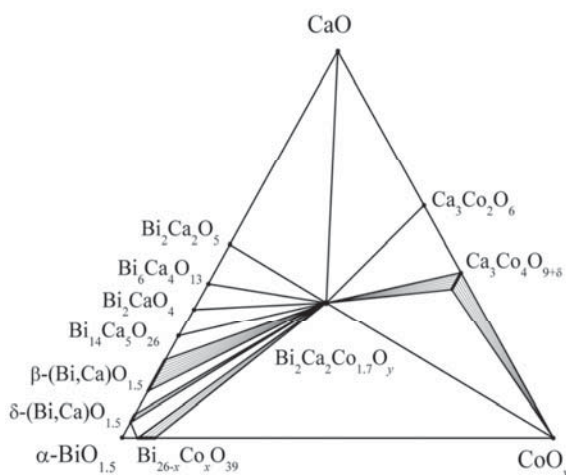
Перспективными компонентами p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, в которых происходит непосредственное преобразование высокопотенциального тепла в электрическую энергию, являются слоистые кобальтиты кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и висмута-кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ [1–3], причем функциональные характеристики висмутзамещенных твердых растворов $(\text{Ca,Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 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 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 $\text{Ca}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$, CaBi_2O_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: $\alpha\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$ 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 Bi_2CaO_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: $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$, Bi_2CaO_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 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 $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO}$, 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 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ возрастает с увеличением $p(\text{O}_2)$ и составляет соответственно 1313 ± 7 и 1222 ± 13 К на воздухе [$p(\text{O}_2) 2.1 \cdot 10^4$ Па] и 1386 ± 10 и 1275 ± 4 К в кислороде [$p(\text{O}_2) 1 \cdot 10^5$ Па], а двойной оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется ненулевой областью гомогенности по катионам, и его состав может изменяться в пределах $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.80}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.0}\text{O}_{9+\delta}$, что согласуется с экспериментом [16], в котором было установлено, что однофазный двойной оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образуется в интервале составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4.05}\text{O}_{9+\delta}$. В системе CaO--CoO_y идентифицирован еще один двойной оксид CaCo_2O_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 $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, образующихся при замещении до 10 мол% кальция висмутом.

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

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 CaO , $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, CoO_y , $\text{Bi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$, $\delta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$, $\beta\text{-(Bi,Ca)O}_{1.5}$, $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$; твердые растворы $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ могут находиться в равновесии с одной из фаз $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ и 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 [$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, CaO и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$; CaO , $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$; $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$; $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, CoO_y и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$; 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 Bi_2CaO_4 ; $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$, Bi_2CaO_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 $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$; твердый раствор переменного состава $(\text{Ca},\text{Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и 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 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется ненулевой областью гомогенности по катионам [14–16], а также возможность образования комплексно замещенных твердых растворов, например $(\text{Ca},\text{Bi})_3(\text{Co},\text{Bi})_4\text{O}_{9+\delta}$, 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 проделать в будущем.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования системы $\text{BiO}_{1.5}\text{--CaO--CoO}_y$ получали твердофазным методом из Bi_2O_3 (ХЧ), CaCO_3 (ЧДА) и Co_3O_4 (Ч), которые смешивали в заданных соотношениях при помощи мельни-

цы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (материал тиглей и мелющих шаров – 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 перетирами. 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 (CuK_α -излучение, λ 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/cm000132r.
- Park J.W., Kwak D.H., Yoon S.H., Choi S.C. // J. Ceram. Soc. Japan. 2009. Vol. 117. N 5. P. 643.
- Мацукевич 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.
- Мацукевич 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.