

© Клындюк А. И., Мацукевич И. В.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13А,
e-mail: kai_17@rambler.ru

Цитратным методом синтезированы дизамещенные твердые растворы на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075} \cdot \text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$), определены параметры их кристаллической структуры, изучены их тепло-, электрофизические и термоэлектрические свойства. Показано, что полученные оксиды являются полупроводниками p -типа, теплопроводность и коэффициент линейного термического расширения которых уменьшаются, а кажущаяся энергия активации электропроводности возрастает при замещении ионов кальция и кобальта ионами более тяжелых металлов. Установлено, что наибольшее значение фактора мощности демонстрирует твердый раствор $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 0.140$ мВт/(м · К²)), а показателя термоэлектрической добротности — кобальтит $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($ZT_{423} = 0.009$), что соответственно на 40 и 50 % выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при тех же температурах.

Ключевые слова: оксидные термоэлектрики, слоистый кобальтит кальция, теплопроводность, фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности.

Введение. Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является полупроводником p -типа, который обладает одновременно высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчив на воздухе вплоть до 1222 К [1], что позволяет рассматривать его как перспективную основу для p -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов (ТЭГ) [2, 3].

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, его структура образована чередующимися слоями $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ и $[\text{CoO}_2]$. Параметры a , c и β обоих слоев одинаковы, а параметры b отличаются ($b_1 : b_2 \approx 1.62$, где b_1 и b_2 — значения параметров периодичности в направлении оси b слоев $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ и $[\text{CoO}_2]$ соответственно). Таким образом, это соединение является несоизмеримой фазой, формулу которой можно записать как $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{b_1:b_2}$ или, упрощенно, как $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4].

Известно, что функциональные (термоэлектрические) характеристики (фактор мощности $P = S^2 \cdot \sigma$ и показатель термоэлектрической добротности (параметр Иоффе) $P = S^2 \cdot \sigma$ и $ZT = (P \cdot T) / \lambda$) керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ могут быть улучшены за счет использования вместо традиционного твердофазного «мягких» низкотемпературных методов синтеза [5, 6], а также при частичном замещении в нем ионов

кальция ионами висмута [7, 8] или редкоземельных элементов (РЗЭ) [9—11], или ионов кобальта ионами 3*d*-металлов [12—14]. Влияние совместного частичного замещения ионов кальция и кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ на свойства образующихся при этом твердых растворов практически не изучено.

В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез дизамещенных производных слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er; M = Fe, Bi), исследование их кристаллической структуры, физико-химических и функциональных свойств.

Экспериментальная часть. Керамические образцы кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er; M = Fe, Bi) синтезировали цитратным методом по методикам, описанным в [11, 14], с использованием в качестве исходных реагентов лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ «ч», $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «чда», $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «чда», $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ «хч», $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «ч», а также Tb_2O_3 «хч» и Er_2O_3 «хч», причем последние предварительно растворяли в концентрированной HNO_3 «чда». Процессы, протекающие в ходе получения прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратным методом и в ходе термолиза этих прекурсоров, описаны нами ранее в работах [14, 15].

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение), параметры кристаллической структуры синтезированных твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP [16]. Кажущуюся плотность спеченной керамики (ρ_k) определяли по массе и геометрическим размерам образцов. Термическое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) спеченных керамических образцов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er; M = Fe, Bi) изучали в интервале температур 300—1100 К, а теплопроводность (λ) в интервале температур 298—423 К по методикам, описанным в [8, 11, 17]. Решеточную ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронную ($\lambda_{\text{эл}}$) составляющие теплопроводности находили по формулам $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma \cdot L \cdot T$, где L — число Лоренца ($L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт · Ом · К⁻²). Значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ и $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ соответственно. Величины фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) полученной керамики рассчитывали по выражениям $P = S^2 \cdot \sigma$ и $ZT = (P \cdot T) / \lambda$ соответственно.

Результаты и их обсуждение. После завершения синтеза образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердых растворов на его основе $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (Ln = Tb, Er; M = Fe, Bi) были в пределах погрешности РФА однофазными и имели структуру слоистого кобальтита кальция [4] (рис. 1). Найденные нами значения параметров кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ составили $a = 0.4830(7)$ нм, $b_1 = 0.4562(8)$ нм, $b_2 = 0.2812(6)$ нм, $c = 1.085(1)$ нм, $\beta = 98.28(1)^\circ$ (табл. 1), что в пределах погрешности эксперимента согласуется с литературными данными, согласно которым для слоистого кобальтита кальция $a = 0.48376(7)$ нм, $b_1 = 0.45565(6)$ нм, $b_2 = 0.28189(4)$ нм, $c = 1.08933(1)$ нм, $\beta = 98.06(1)^\circ$ [4]. Как видно из данных, представленных в табл. 1, частичное замещение ионов кальция и кобальта более крупными ионами железа, висмута или РЗЭ [18] в целом приводит к ожидаемому увеличению размеров элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов; параметр несообразности ($b_1 : b_2$) при этом незначительно уменьшается. Сопоставление параметров кристаллической структуры дизамещенных (табл. 1) и монозамещенных [8, 11, 14] производных $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ позволит сделать ряд заключений. Размер элементарной ячейки твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция, в которых кальций замещается одно-

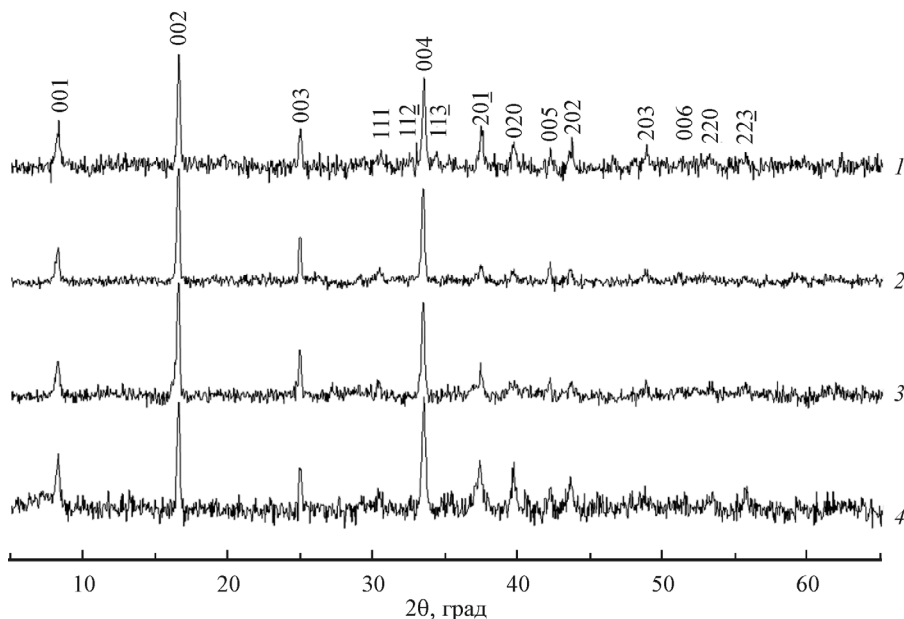


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (CuK_α -излучение) порошков состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,075}\text{Bi}_{0,075}\text{O}_{9+\delta}$ (3) и $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (4).

временно висмутом и РЗЭ, является промежуточным между размерами элементарной ячейки твердых растворов, в которых кальций частично замещается либо висмутом, либо РЗЭ, тогда как совместное замещение кобальта висмутом и железом, а также кальция висмутом или РЗЭ и кобальта железом или висмутом приводит к заметному уменьшению размеров элементарной ячейки образующихся при этом кобальтитов по сравнению с монозамещенными твердыми растворами (так, $V(\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,075}\text{Bi}_{0,075}\text{O}_{9+\delta}) < V(\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}) < V(\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta})$).

Кажущаяся плотность твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,075}\text{Bi}_{0,075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) изменялась в пределах 2.65—2.91 г/см³ (табл. 2), что на 9—20 % ниже, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3.18 г/см³) и на 3—13 % ниже, чем для монозамещенных кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [11] и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ [14], из чего следует, что спекаемость производных слоистого кобальтита кальция ухудшается при усложнении их состава.

Таблица 1

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2) слоистого кобальтита кальция и его производных

| Состав | a , нм | b_1 , нм | b_2 , нм | c , нм | β , град | V , нм ³ | b_1/b_2 |
|---|-----------|------------|------------|----------|----------------|-----------------------|-----------|
| $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4830(7) | 0.4562(8) | 0.2812(6) | 1.085(1) | 98.28(8) | 0.2365(10) | 1.62 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4826(6) | 0.4581(6) | 0.2854(9) | 1.086(8) | 98.17(6) | 0.2376(8) | 1.61 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4832(7) | 0.4582(8) | 0.2841(8) | 1.085(1) | 98.02(8) | 0.2380(10) | 1.61 |
| $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,075}\text{Bi}_{0,075}\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4841(5) | 0.4566(6) | 0.2837(8) | 1.084(7) | 98.16(6) | 0.2370(7) | 1.61 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4840(7) | 0.4550(8) | 0.2831(9) | 1.078(1) | 98.05(8) | 0.2350(9) | 1.61 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4835(5) | 0.4565(6) | 0.2840(9) | 1.083(1) | 98.02(6) | 0.2367(8) | 1.61 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4833(7) | 0.4562(8) | 0.2820(9) | 1.085(1) | 97.78(9) | 0.2370(9) | 1.62 |
| $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ | 0.4847(8) | 0.4564(9) | 0.2818(9) | 1.081(1) | 98.15(9) | 0.2366(9) | 1.62 |

Таблица 2

Значения кажущейся плотности (ρ_k), термического коэффициента линейного расширения (α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) керамики на основе слоистого кобальтита кальция

| Состав | $\rho_k, \text{г/см}^3$ | $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ | $E_A, \text{эВ}$ |
|---|-------------------------|------------------------------------|------------------|
| $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 3.18 | 1.28 | 0.065 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 2.74 | — | 0.081 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ | 2.69 | — | 0.094 |
| $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$ | 2.71 | — | 0.102 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ | 2.91 | 1.20 | 0.082 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ | 2.74 | 1.17 | 0.083 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ | 2.80 | 1.17 | 0.082 |
| $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ | 2.65 | 1.12 | 0.083 |

Согласно данным электронной микроскопии, частицы спеченной керамики имели форму пластин (чешуек) толщиной 0.5—1 мкм и диаметром 3—7 мкм.

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ для фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Er; M} = \text{Fe, Bi}$) в интервале температур 300—1100 К были линейными, из чего следует, что в этом интервале температур эти соединения не претерпевают структурных фазовых превращений. Значения ТКЛР кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ изменялись в пределах $(1.12—1.20) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2) и были заметно ниже, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($1.28 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) и ее монозамещенных производных $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($(1.22—1.27) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [11]), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($(1.20—1.31) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [14]), что, очевидно, обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре этих фаз при частичном совместном замещении ионов кальция и кобальта ионами других металлов. Следует отметить хорошую корреляцию результатов дилатометрии и РФА кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ — сжатие их элементарной ячейки приводит к ожидаемому уменьшению ТКЛР.

Как видно из рис. 2, *a, б, в, д*, кобальтиты $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075} \cdot \text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Er; M} = \text{Fe, Bi}$) являются полупроводниками *p*-типа, величина σ которых в целом ниже, а коэффициента термо-ЭДС выше, чем для незамещенного кобальтита кальция и возрастает с ростом температуры. При этом во всем исследованном интервале температур значения электропроводности фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ были ниже, чем у монозамещенных кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [8], $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [11], $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ [8, 11, 14].

Величина кажущейся энергии активации электропроводности керамики $\text{Ca}_{2.8} \cdot \text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Er; M} = \text{Fe, Bi}$) изменялась в пределах 0.081—0.102 эВ (эВ) и была на 25—60 % выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (табл. 2), достигая наибольшего значения для твердого раствора $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, из чего следует, что создание разнородных дефектов замещения в проводящих CoO_2 -слоях структуры слоистого кобальтита кальция приводит к значительному затруднению электропереноса в этих слоях.

Значения фактора мощности кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85} \cdot \text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ возрастали при увеличении температуры и для дизамещенных твердых растворов были ниже, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$, который продемонстрировал наибольшее значение $P = 0.140 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ при $T = 1100 \text{ K}$, что на 40 % выше, чем для незамещенного кобальтита кальция (рис. 2, *в, е*).

Теплопроводность исследованных кобальтитов в интервале температур 298—423 К изменялась незначительно, а ее величина составила 0.69—0.75 Вт/(м · К) для

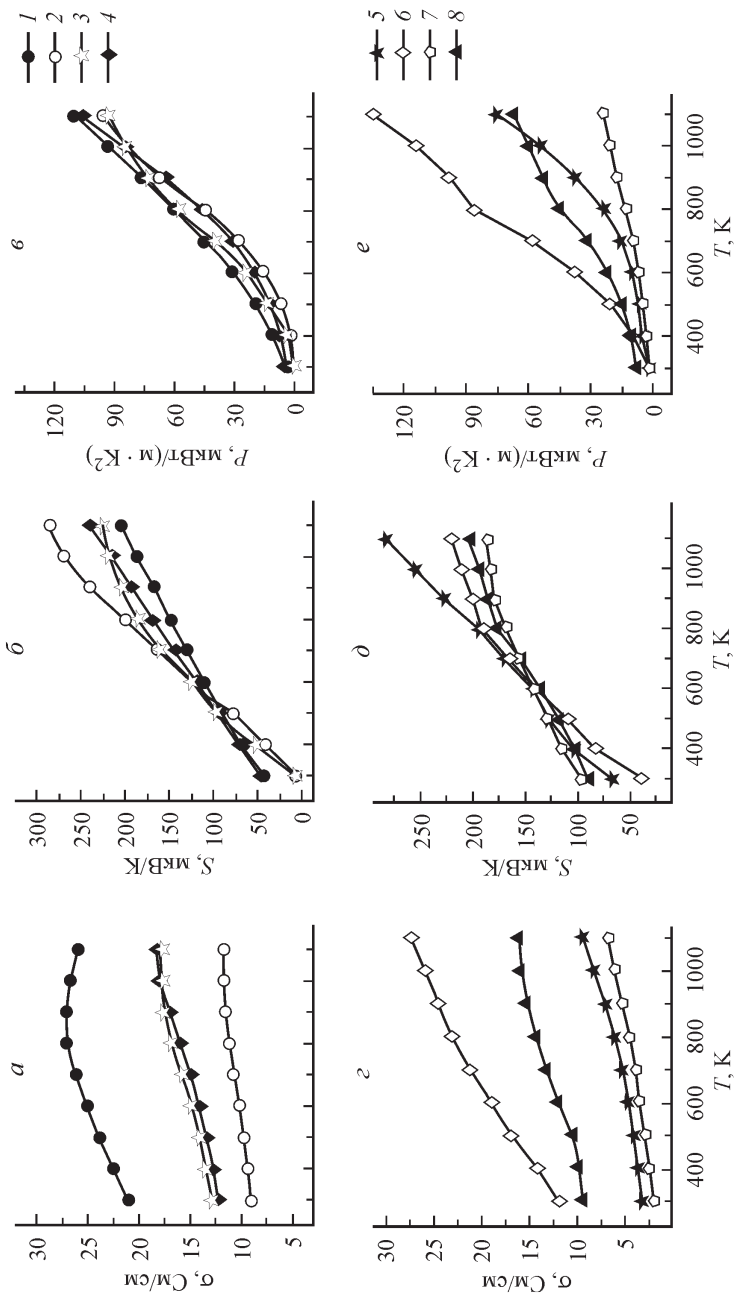


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а, с), коэффициента термо-ЭДС (S) (б, д) и фактора мощности (P) (е, е) кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$ (4), $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (5), $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (6), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (7) и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (8).

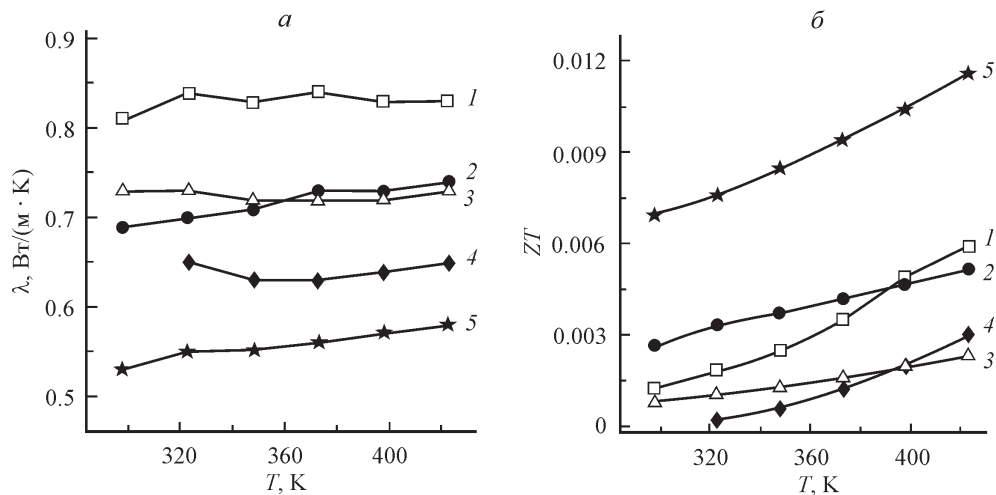


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (λ) (а) и безразмерного показателя термоэлектрической добротности (ZT) (б) слоистого кобальтита кальция (1) и его дизамещенных производных $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (4) и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (5).

твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$, 0.62—0.65 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ для кобальтита $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и 0.53—0.58 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ для фазы $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 3, а), что на 13, 24 и 35 % ниже, чем для незамещенного кобальтита кальция, а для дизамещенного твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ также на 21 % ниже, чем для мономзамещенного твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [11]. Электронная составляющая теплопроводности фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ была невелика и не превышала 3 % от общей теплопроводности, а решеточная составляющая была преобладающей и, как и общая теплопроводность, слабо зависела от температуры. Как видно, создание разнородных дефектов замещения в подрешетке кальция (Er_{Ca} и Bi_{Ca}) является более эффективным способом снижения теплопроводности производных $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, чем создание в ней однородных дефектов замещения (Er_{Ca}) при одинаковой концентрации последних, причем снижение λ обеспечивается за счет снижения ее решеточной составляющей.

Как видно из рис. 3, б, показатель термоэлектрической добротности исследованных кобальтитов возрастал при увеличении температуры и для твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ при температуре 423 К составил 0.009, что на 50 % выше, чем для незамещенного кобальтита кальция. Экстраполяция зависимостей $\lambda = f(T)$ исследованной керамики в область высоких температур позволяет получить оценочные значения ZT кобальтитов $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ при $T = 1100$ К, равные 0.15, 0.13 и 0.11, что соответственно на 50, 30 и 10 % выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Таким образом, совместное замещение ионов кальция или кальция и кобальта в слоистом кобальтите кальция ионами других металлов позволяет получить дизамещенные твердые растворы с улучшенными по сравнению с базовой фазой термоэлектрическими характеристиками при повышенных температурах.

Заключение. Впервые цитратным методом получены дизамещенные производные слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$), определены параметры их кристаллической структуры, изучены тепловые, электрические и термоэлектрические свойства. Установлено влияние частичного совместного замещения ионов кальция

ионами РЗЭ и висмута, а ионов кобальта ионами железа и висмута на структуру и свойства образующихся при этом твердых растворов. Показано, что дизамененные кобальтиты $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ имеют улучшенные по сравнению с $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ термоэлектрические характеристики, что позволяет рассматривать совместное замещение ионов кальция и кобальта в слоистом кобальтите кальция ионами других металлов как перспективный способ получения термоэлектрической оксидной керамики с улучшенными функциональными характеристиками.

Авторы выражают благодарность В. М. Кононовичу (БГТУ) за запись рентгеновских дифрактограмм и Л. Е. Евсеевой (ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за измерение теплопроводности керамических образцов.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.21).

Список литературы

1. Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O., Leitner J., Sofer Z., Hejtmanek J. Phase Equilibria in Ca—Co—O System // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 199—205.
2. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. Trivandrum, India, Research Signpost, 2002. 255 p.
3. Fergus J. W. Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. P. 525—540.
4. Masset A. C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B. Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // *Phys. Rev. B.* 2000—I. V. 62. N 1. P. 166—175.
5. Zhang Y. F., Zhang J. X., Lu Q. M., Zhang Q. Y. Synthesis and Characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ Nanoparticles by Citrate Sol-Gel Method // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. P. 2443—2446.
6. Yin T., Lui D., Ou Y., Ma F., Xie S., Li J.-F., Li J. Nanocrystalline Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Sol-Gel Based Electrospinning and Spark Plasma Sintering // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 10 061—10 065.
7. Park J. W., Kwak D. H., Yoon S. H., Choi S. C. Thermoelectric Properties of Highly Oriented $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ Fabricated by Rolling Process // *J. Ceram. Soc. Jap.* 2009. V. 117. N 5. P. 643—646.
8. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Матукевич И. В., Денисенко М. Д., Чижова Е. А. Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция // *Термоэлектричество.* 2011. № 4. С. 49—55. [Klyndyuk A. I., Krasutskaya N. S., Matsukevich I. V., Denysenko M. D., Chizhova Ye. A. Thermoelectric Properties of Ceramics Based on Layered Sodium and Calcium Cobaltites // *J. Thermoelectricity.* 2011. N 4. P. 47—53.]
9. Prevel M., Perez O., Noudem J. G. Bulk Textured $\text{Ca}_{2,5}(\text{RE})_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) Thermoelectric Oxides by Sinter-Forging // *Solid State Sciences.* 2007. V. 9. P. 231—235.
10. Nong N. V., Liu C.-J., Ohtaki M. High-Temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 977—981.
11. Клындюк А. И., Матукевич И. В. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln — La, Nd, Sm, Tb—Er) // *Неорган. матер.* 2012. Т. 48. № 10. С. 1181—1186. [Klyndyuk A. I., Matsukevich I. V. Synthesis and Properties of $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln — La, Nd, Sm, Tb—Er) Solid Solutions // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 1052—1057.]
12. Pinitsoontorn S., Lerssongkram N., Harnwungmoung A., Kurosaki K., Yamanaka S. Synthesis, Mechanical and Magnetic Properties of Transition Metals-Doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_9$ // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 503. P. 431—435.
13. Wang Y., Sui Y., Ren P., Wang L., Wang X., Su W., Fan H. Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Fe, Mn, and Cu}$) // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 1155—1163.
14. Матукевич И. В., Клындюк А. И. Синтез и термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V—Zn}$), полученных цитратным гель-методом // *Термоэлектричество.* 2013. № 3. С. 50—57. [Matsukevich I. V., Klyndyuk A. I. Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V—Zn}$) Solid Solutions Prepared by Citrate Gel Method // *J. Thermoelectricity.* 2013. N 3. P. 47—53.]
15. Матукевич И. В., Клындюк А. И. Получение слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ растворными методами и его свойства // *Украинский хим. журн.* 2013. Т. 79. № 12. С. 104—110. [Matsukevich I. V., Klyndyuk A. I. Preparation of the Layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ Calcium Cobaltite by Means of Solution Methods and Its Properties // *Ukr. Chem. Journal.* 2013. V. 79. N 12. P. 104—110.]

16. *Затиупа А. А., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Лобановский Л. С., Труханов С. В.* Магнитные свойства ферритов—кобальтитов $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1.0 \geq x \geq 0.7$) со структурой перовскита // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 829—839. [*Zatsiupa A. A., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Lobanovskii L. S., Trukhanov S. V.* Magnetic Properties of Ferrites—Cobaltites $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($1.0 \geq x \geq 0.7$) with a Perovskite Structure // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N 5. P. 589—596.]
17. *Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A.* Thermoelectric Properties of the Layered Oxides $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) // Funct. Mater. 2009. V. 16. N 1. P. 17—22.
18. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Revised Values of Effective Ionic Radii // Acta Crystallogr. 1969. V. 25B. Part 5. P. 946—960.