

И. В. МАЦУКЕВИЧ, А. И. КЛЫНДЮК

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является полупроводником p -типа и характеризуется одновременно высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС, а также низкой теплопроводностью, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых термоэлектрических материалов для p -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов [1, 2]. Известно, что термоэлектрические характеристики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ могут быть улучшены путем частичного замещения катионов кальция или кобальта в его структуре катионами других металлов [3–6]. Влияние совместного замещения кальция и кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ катионами других металлов на структуру и свойства образующихся при этом твердых растворов ранее не изучалось.

В связи с этим цель настоящей работы – получение дизамещенных твердых растворов на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$), $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) и изучение их кристаллической структуры, физико-химических и функциональных свойств.

Керамические образцы состава $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) синтезировали цитратным гель-методом по методике, описанной в работе [6], с использованием в качестве исходных реагентов лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (х. ч.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.), а также Tb_2O_3 (х. ч.) и Er_2O_3 (х. ч.), причем последние предварительно растворяли в концентрированной HNO_3 (ч. д. а.).

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность спеченной керамики (ρ_R) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамических образцов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ исследовали в интервале температур 300–1100 К, а теплопроводность (λ) в интервале температур 298–423 К по методикам, описанным в работе [4]. Решеточную ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронную ($\lambda_{\text{эл}}$) составляющие теплопроводности находили по формулам $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$, где L – число Лоренца ($L = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²). Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α) и кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) 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: $P = S^2\sigma$ и $ZT = PT/\lambda$ соответственно.

После завершения синтеза образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) были однофазными в пределах погрешности РФА и имели структуру слоистого кобальтита кальция [7] (рис. 1). Сопоставление параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (таблица) с литературными данными для монозамещенных твердых растворов [4, 6, 8, 9] позволяет сделать два заключения: во-первых, размеры элементарных ячеек твердых растворов с частичным совместным замещением кальция висмутом и тербием (эрбием) являются промежуточными между размерами элементарных ячеек монозамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{R}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Tb}, \text{Er}$), что хорошо согласуется со значениями ионных радиусов катионов, замещающих катионы Ca^{2+} в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (согласно [10], для к. ч. = 6 ионные радиусы Bi^{3+} , Tb^{3+} и Er^{3+} составляют 0,102, 0,923, 0,881 нм соответственно); во-вторых, параметры кристаллической структуры дизамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ниже, чем у монозамещенных $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_4\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ [4, 6]. Таким образом, совместное замещение катионов, расположенных в раз-

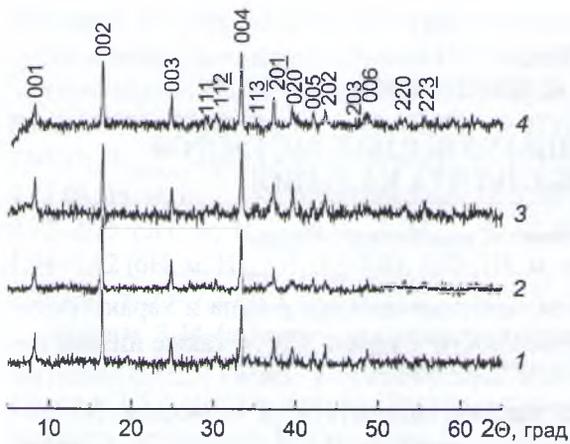


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$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

ператур слоистые соединения не претерпевают структурных фазовых переходов. Сопоставляя представленные в таблице значения КЛТР кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ с литературными данными для монозамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4] и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ [6, 9], можно заключить, что совместное замещение катионов кальция и кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ катионами других металлов приводит к значительному снижению КЛТР образующихся при этом дизамещенных твердых растворов, что, очевидно, обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в их кристаллической структуре. Следует отметить хорошую корреляцию между результатами рентгенофазового анализа и дилатометрии кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ – сжатие элементарной ячейки твердых растворов приводит к ожидаемому уменьшению их КЛТР.

Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2), коэффициента линейного термического расширения (α), кажущихся энергии активации электропроводности (E_A) и кажущейся плотности (ρ_K) керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Состав	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$				$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	
		$\text{Ln} = \text{Tb}, \text{M} = \text{Fe}$	$\text{Ln} = \text{Tb}, \text{M} = \text{Bi}$	$\text{Ln} = \text{Er}, \text{M} = \text{Fe}$	$\text{Ln} = \text{Er}, \text{M} = \text{Bi}$	$\text{Ln} = \text{Tb}$	$\text{Ln} = \text{Er}$
a , нм	0,4830(7)	0,4840(7)	0,4835(5)	0,4833(7)	0,4840(7)	0,4826(6)	0,4832(7)
b_1 , нм	0,4562(8)	0,4550(8)	0,4565(6)	0,4356(8)	0,4550(8)	0,4581(6)	0,4582(8)
b_2 , нм	0,2812(6)	0,2831(9)	0,2840(9)	0,2820(9)	0,2831(9)	0,2854(9)	0,2841(8)
c , нм	1,085(1)	1,078(1)	1,0832(8)	1,085(1)	1,078(1)	1,086(8)	1,085(1)
β , °	98,28(8)	98,05(8)	98,02(6)	97,78(9)	98,05(8)	98,17(6)	98,02(8)
V , нм ³	0,2365(10)	0,2350(9)	0,2367(8)	0,2370(9)	0,2350(9)	0,2376(8)	0,2380(10)
b_1/b_2	1,622	1,607	1,607	1,618	1,607	1,605	1,613
$\alpha \times 10^5$, К ⁻¹	1,28	1,20	1,17	1,17	1,20	–	–
E_A , эВ	0,065	0,082	0,083	0,082	0,083	0,081	0,094
ρ_K , г/см ³	3,18	2,91	2,74	2,8	2,65	2,74	2,69

Согласно результатам измерения электротранспортных свойств, твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) являются полупроводниками p -типа, величина электропроводности которых во всем исследованном интервале температур была ниже (за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ при $T > 920$ К), а термо-ЭДС в целом выше, чем для незамещенного кобальтита кальция (рис. 2, а, б). Сопоставляя результаты данной работы с литературными данными [4, 6, 8, 9], можно отметить, что электропроводность дизамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ниже, чем монозамещенных $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, а для кобальтитов

личных подрешетках кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, приводит к заметному уменьшению размеров элементарной ячейки образующихся при этом твердых растворов.

Кажущаяся плотность твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ изменялась в пределах 2,65–2,91 г/см³, что на 9–20 % ниже, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и на 3–13% ниже, чем для монозамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ [6]. Из чего следует, что спекаемость производных кобальтита кальция снижается при усложнении их состава.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$) в интервале температур 300–1100 К были линейными. Откуда следует, что в этом интервале тем-

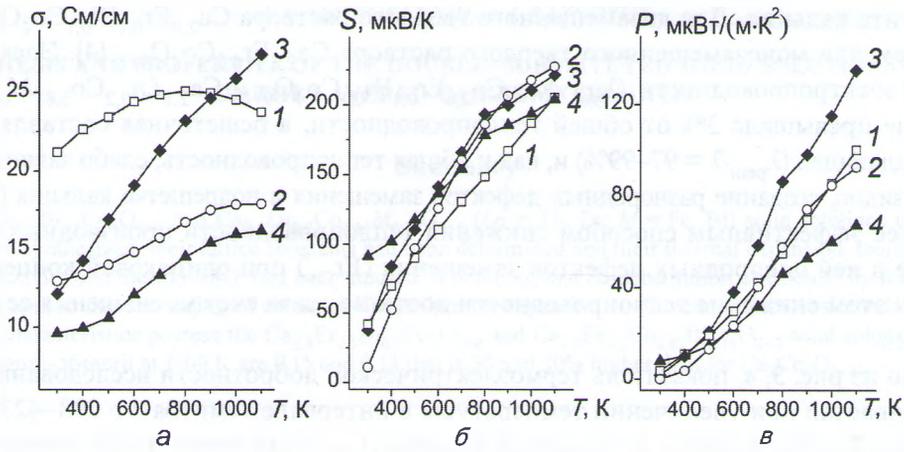


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) слоистого кобальтита кальция (1) и твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

$\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ занимает промежуточное положение между монозамещенными твердыми растворами $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$. Таким образом, создание разнородных дефектов замещения в одной (Ln_{Ca} , Bi_{Ca}) или различных (Ln_{Ca} и Fe_{Co} или Bi_{Co} (Bi_{Co})) подрешетках кристаллической структуры производных слоистого кобальтита кальция сильнее затрудняет перенос носителей заряда в них, чем создание однородных дефектов замещения в подрешетке кальция или кобальта. Энергия активации электропроводности дизамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ составляет 0,081–0,094 эВ (таблица), что заметно выше, чем для незамещенной фазы (0,065 эВ) и сопоставимо с величинами E_A монозамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ [4, 6, 8, 9].

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для исследованных твердых растворов были ниже, чем для незамещенного кобальтита кальция (рис. 2, в), за исключением кобальтита $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, который характеризуется наибольшим значением P – 0,14 $\text{мВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$ при температуре 1100 К, что на 40% выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Теплопроводность исследуемых кобальтитов в интервале температур 298–423 К изменялась незначительно (рис. 3, а), а ее величина составила 0,69–0,75 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$ для 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 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$ 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 $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$ для фазы $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, что на 13, 24% и более чем на 35% ниже, чем для незамещен-

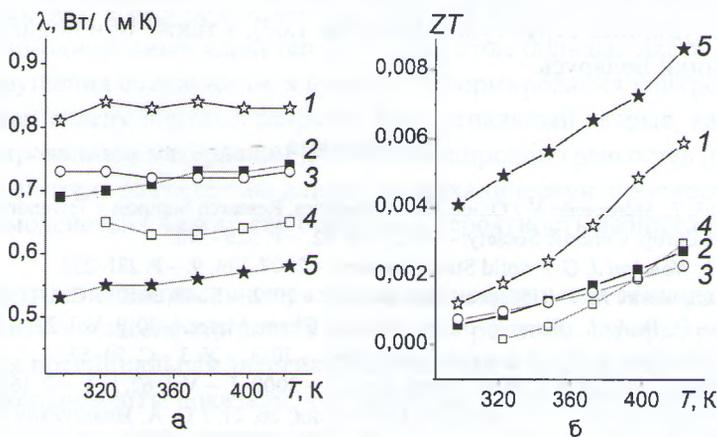


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (а) и безразмерного показателя термоэлектрической добротности (б) слоистого кобальтита кальция (1) и дизамещенных твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (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)

ного кобальтита кальция. 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 монозамещенного твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4]. Электронная составляющая электропроводности ($\lambda_{\text{эл}}$) 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 ($\lambda_{\text{реш}}$) была преобладающей ($\lambda_{\text{реш}}/\lambda \approx 97\text{--}99\%$) 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. При этом снижение теплопроводности достигается за счет уменьшения ее решеточной составляющей.

Как видно из рис. 3, в, показатель термоэлектрической добротности исследованных твердых растворов возрастал при увеличении температуры в интервале температур 298–423 К и для кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ был ниже, а для твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ – выше, чем для незамещенного кобальтита кальция. Экстраполяция зависимостей $\lambda = f(T)$ для исследованной керамики в область высоких температур позволяет получить оценочные значения термоэлектрической добротности для 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 $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$, равные при 1100 К 0,15, 0,13 и 0,11 соответственно, что на 50, 30 и 10% выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Как видно, совместное замещение катионов кальция или кальция и кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ катионами других металлов позволяет получить дизамещенные твердые растворы с улучшенными по сравнению с базовой фазой термоэлектрическими характеристиками при повышенных температурах.

Таким образом, в настоящей работе впервые синтезированы дизамещенные твердые растворы на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$). Определены параметры их кристаллической структуры и изучен комплекс их физико-химических свойств. Установлено влияние частичного совместного замещения катионов кальция катионами тербия, эрбия и висмута, а кобальта – катионами железа и висмута на кристаллическую структуру, электротранспортные и теплофизические свойства кобальтитов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Bi}$). Показано, что твердые растворы $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,1}\text{Bi}_{0,1}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_{3,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ имеют улучшенные по сравнению с базовой фазой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ термоэлектрические характеристики. Откуда можно заключить, что совместное замещение катионов кальция и кобальта в слоистом кобальтите кальция представляет научный и практический интерес как способ получения термоэлектрической оксидной керамики с улучшенными функциональными характеристиками.

Авторы выражают благодарность В. М. Кононовичу за запись рентгеновских дифрактограмм, а также Л. Е. Евсеевой за измерение теплопроводности образцов. Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02), а также при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. / Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Trivandrum, India. – 2002. – 255 p.
2. Fergus J. W. // J. of Europ. Ceramic Society. – 2012. Vol. 32. – P. 525–540.
3. Prevel M., Perez O., Noudem J. G. // Solid State Sciences. – 2007. Vol. 9. – P. 231–235.
4. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. // Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48, №10. – С. 1181–1186.
5. Wang Y., Sui Y., Ren P., Wang L., Wang X., Su W., Fan H. // Chem. Mater. – 2010. Vol. 22. – P. 1155–1163.
6. Мацукевич И. В., Клындюк А. И. // Термоэлектричество. – 2013. – № 3 – С. 50–57.
7. Massett A. C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. – 2000–I. – Vol. 62, N 1. – P. 166–175.
8. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. // Свиридовские чтения: сб. ст. / О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2012. – Вып. 8. – С. 44–51.
9. Мацукевич И. В., Клындюк А. И. // Научные стремления – 2012: сб. материалов III Междунар. науч.-практ. молодеж. конф., Минск, 6–9 нояб. 2012 г., в 2 ч. – Минск: Беларус. навука, 2012. – Т. 1. – С. 190–194.
10. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst. – 1969. – Vol. B25, Pt. 5. – P. 946–960.