

УДК 541.124-16:549.5:666.654

И.В.Мацукевич, А.И.Клындюк

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ РАСТВОРНЫМИ МЕТОДАМИ И ЕГО СВОЙСТВА *

При помощи растворных методов (цитратный, полимерный и золь–гель метод) синтезирован слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, представляющий интерес как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии. С использованием колориметрии, турбидиметрии, термогравиметрии, дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены процессы, протекающие при его синтезе. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура и электротранспортные свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, рассчитаны значения ее фактора мощности. Показано, что применение растворных методов позволяет получить менее пористую и более мелкозернистую керамику, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

ВВЕДЕНИЕ. Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразована в электроэнергию при помощи термоэлектрогенераторов. Для создания последних необходимы термоэлектрики — материалы, обладающие одновременно высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1]. Традиционными термоэлектриками являются халькогениды тяжелых металлов, однако эти материалы дорогостоящи, токсичны и, кроме того, неустойчивы на воздухе при высоких температурах.

Слоистый кобальтит $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость, вследствие чего рассматривается как перспективный материал для высокотемпературной термоэлектроконверсии [2]. Функциональные свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, синтезируемой методом твердофазных реакций, хуже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при получении кобальтита кальция растворными методами синтеза [3, 4]. С учетом изложенного изучение процессов, протекающих при синтезе кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, растворными методами, а также влияние метода получения на мик-

роструктуру и свойства получаемой керамики представляет значительный научный и практический интерес.

Цель нашей работы — получение слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ различными растворными методами (цитратным, полимерным и золь–гель методами), исследование процессов, протекающих при его синтезе, а также изучение влияния метода получения на структуру, микроструктуру, физико-химические и термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ методом твердофазных реакций (ТФР) в качестве исходных реагентов использовали CaCO_3 (ч.) и Co_2O_3 (ч.), которые смешивали в молярном соотношении 9:4 в планетарной мельнице Pulverizette 6 (Fritsch, Germany) с добавлением этанола, полученную шихту прессовали под давлением 0.13 МПа в диски диаметром 25 мм и толщиной 3–5 мм, которые отжигали в течение 12 ч при 1173 К, перемалывали в мельнице Pulverizette 6 (с добавлением этанола), перепрессовывали под давлением 0.26 МПа в бруски размером 5×5×30 мм, которые спекали в течение 4–20 ч при 1193 К.

Для синтеза образцов цитратным методом (ЦМ) готовили водные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) ($C = 0.6 \text{ M}$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) ($C = 0.8 \text{ M}$) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ч.) ($C = 0.5 \text{ M}$), которые сме-

* Работа выполнена в рамках ГПНИ “Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы”, подпрограмма “Кристаллические и молекулярные структуры” (задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

шивали в объемном соотношении 1:1:5. При использовании полимерного (ПМ) и золь-гель методов (ЗГМ) в реакционную среду 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 золь-гель методом pH полученного раствора доводили до значения 2.5, добавляя концентрированный раствор NH_4OH (ос.ч.). pH контролировали при помощи pH-метра pH-150M. Образовавшиеся растворы упаривали на магнитной мешалке с подогревом IKA RN basic 2 при 343—363 K до образования вязкого фиолетового геля. За ходом процессов, протекающих в растворах в ходе их смешивания и упаривания, следили с помощью фотометра КФК-3-01, применяя методы колориметрии и турбидиметрии.

Полученный гель сушили при 423—443 K на электроплитке до образования розового, а в случае полимерного и золь-гель методов — темно-серого ксерогеля. Ксерогели измельчали, высушивали на электроплитке при 473—493 K до образования черного порошка, который отжигали в муфельной печи в течение 4 ч при 873 K, тщательно перетирали и прессовали в таблетки и бруски, которые отжигали в течение 10—12 ч в интервале температур 1123—1173 K с последующим спеканием 8 ч при 1183 K.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение). Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) керамики определяли по уравнению Дебая-Шеррера $t = 0.9\lambda / \beta \cos \Theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения; β — уширение рефлекса; Θ — дифракционный угол [5]. Величину индекса кислородной нестехиометрии образцов (δ) находили иодометрически.

Термический анализ смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 , а также порошков прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных при синтезе растворными методами, после высушивания при 403 K проводили при помощи термоанализатора Mettler Toledo (Швейцария) на воздухе в интервале температур 298—1173 K 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 ($\rho_{\text{экср}}$) определяли

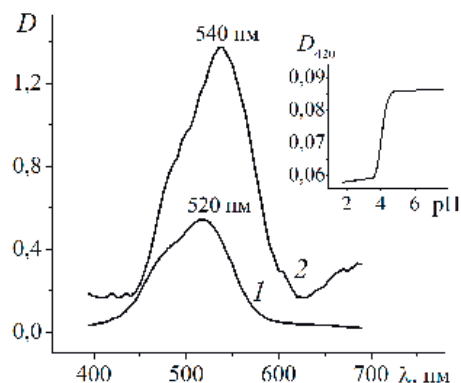


Рис. 1. Спектры поглощения растворов с различными значениями pH и зависимость оптической плотности раствора от величины его pH (вставка): 1 — pH 1.3 (розовая окраска); 2 — pH 8.2 (фиолетовая окраска).

по их массе и геометрическим размерам.

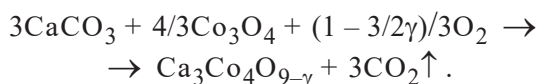
Удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300—1100 K по методикам, описанным в работах [6, 7]. Фактор мощности (P) керамики вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$. Величины кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) образцов находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$.

Спектры поглощения растворов при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратным и полимерным методами в ходе упаривания не изменялись, из чего следует, что “растворная стадия” этих методов сводится только к гомогенизации образцов на молекулярном уровне и не сопровождается химическими превращениями.

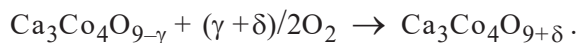
Важным параметром при получении оксидной керамики золь-гель методом является pH среды, поскольку при слишком малых значениях pH золь гидроксида металла не образуется, а при слишком больших pH раствор превращается не в золь, а в суспензию, частицы дисперсной фазы которой оседают на дно сосуда. В наших опытах осадок образовывался при $\text{pH} > 4.5$ (растворы с выпавшим осадком также использовали для получения $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ по описанной выше методике; этот метод синтеза обозначили как метод осаждения (МО)), причем увеличение pH растворов сопровождалось изменением их окраски от розовой ($1 < \text{pH} < 4$) до синей ($5 < \text{pH} < 8$) (рис. 1). Учитывая данные работы [8], батохромный сдвиг максимума поглощения от 520 до 540 нм можно связать с изменением координацион-

ного окружения катионов кобальта от $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$. Золи рассеивают свет, поэтому их образование из истинных растворов можно контролировать турбидиметрически. Как видно (рис. 1, вставка), образование рассеивающих свет коллоидных частиц в растворе начинается при pH 3.7. Однако в ходе упаривания такого раствора наблюдали выпадение осадка $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чтобы избежать этого, при упаривании pH раствора понижали до значения 2.5.

Результаты термического анализа прекурсоров представлены на рис. 2. Термогравиметрическую (ТГ) кривую смеси порошков CaCO_3 и Co_3O_4 (рис. 2, а, кривая 1) можно разбить на три этапа, причем на первых двух масса навески уменьшается, а на третьем — возрастает. Потеря массы навески на первом этапе невелика ($\approx 0.6\%$ в интервале температур $298 < T < 893 \text{ K}$) и обусловлена, в основном, выделением из порошка адсорбированной и слабосвязанной воды. При 893 K начинается интенсивная (20.1%) потеря массы, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом с экстремумом при 1083 K (рис. 2, б, кривая 1) и отвечающая разложению CaCO_3 (которое, согласно [9], начинается вблизи 900 K) с образованием продукта реакции — кобальтита кальция:



Увеличение массы навески на третьем этапе ($1098 < T < 1197 \text{ K}$, $\approx 0.4\%$) сопровождается малым размытым экзотермическим эффектом с экстремумом при 1110 K и обусловлено насыщением кобальтита кальция атмосферным кислородом:



Разложение прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных растворными методами, также протекает в три этапа (рис. 2, кривые 2–4). На первом этапе ($298\text{—}530 \text{ K}$) из образцов выделяется свободная и связанная вода, содержание которой в прекурсорах составляет $3.7\text{—}7.9\%$.

Потеря массы порошками на втором этапе ($530\text{—}850 \text{ K}$) составляет $7.5\text{—}53.5\%$, сопровождается сильными экзотермическими эффектами при температурах $558\text{—}687 \text{ K}$ (ЦМ), 634 K (ПМ), $574\text{—}649 \text{ K}$ (ЗГМ) и обусловлена окислением органических компонентов прекурсоров атмосферным кислородом, а также кислородом, выде-

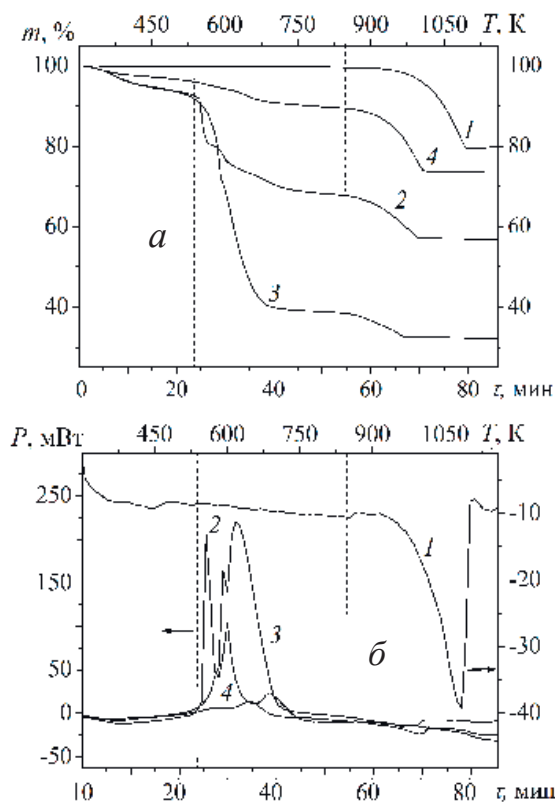


Рис. 2. Результаты термического анализа смеси порошков карбоната кальция CaCO_3 и оксида кобальта Co_3O_4 (1) и прекурсоров $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных цитратным (2), полимерным (3) и золь-гель (4) методами: а — кривые ТГ; б — кривые ДСК.

ляющимся при разложении нитратов кальция и кобальта, до CaCO_3 и Co_3O_4 . Отметим, что потеря массы прекурсором ПМ намного превышает потерю остальными образцами и сопровождается очень большим тепловыделением ($P_{\text{макс}} \approx 225 \text{ мВт}$). Причина этого, по всей видимости, заключается в том, что органические компоненты (лимонная кислота, этиленгликоль) растворов, используемых в цитратном и золь-гель методах, при выпаривании растворов частично переходят в газовую фазу; при использовании же полимерного метода синтеза между компонентами раствора протекают реакции поликонденсации, приводящие к образованию прочной полимерной матрицы.

Потеря массы прекурсорами на третьем этапе ($850\text{—}1173 \text{ K}$) сопровождается слабым размытым эндотермическим эффектом при 997 K (ЦМ), 962 K (ПМ) и 999 K (ЗГМ), составляет $6.3\text{—}16.0\%$

и отвечает разложению карбоната кальция с образованием продукта реакции — $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Потеря массы всеми прекурсорами на третьем этапе равна приблизительно 20 % от массы конечного продукта, из чего следует, что после второго этапа разложения кальций в образцах находится в виде карбоната (CaCO_3), а не в другом виде, например, оксалата (CaC_2O_4) или гидроксида ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Полученный цитратным методом ксерогель имел крупноячеистую структуру, в которой ячейки размером около 40 мкм разделены более крупными пустотами (рис. 3); структура ксерогелей, полученных золь-гель методом и методом осаждения, также была ячеистой и состояла из пузырьков, имеющих размеры около 10–20 мкм, причем в узлах ксерогеля МО располагались

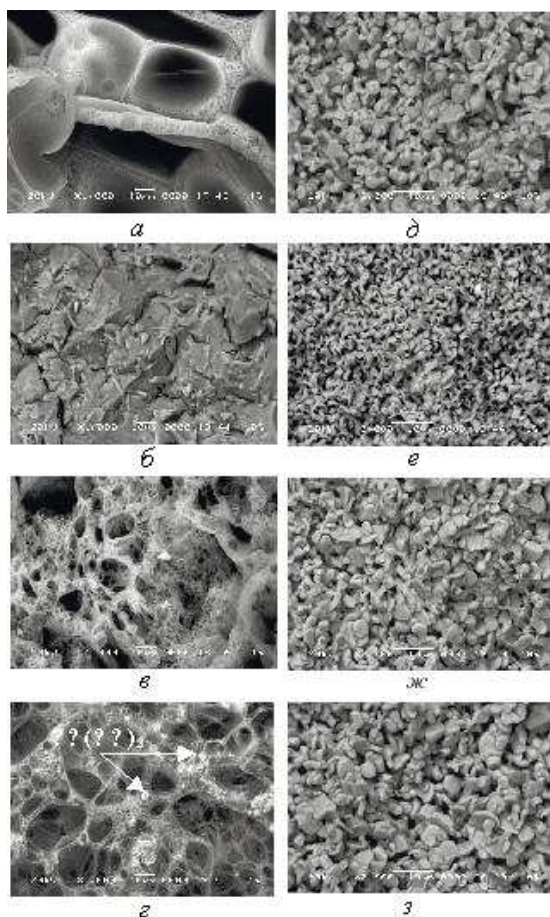


Рис. 3. Микроструктура ксерогелей (а–г) и поверхности сколов (д–ж) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной цитратным (а, д), полимерным (б, е), золь-гель (в, ж) методами и методом осаждения (г, з).

частицы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ размером около 1–2 мкм, более или менее равномерно распределенные по объему ксерогеля. Ячеистость структуры ксерогеля, полученного полимерным методом, на микрофотографии не проявляется (рис. 3, б), что, вероятно, обусловлено прочностью полимерной матрицы, разрушающейся при более высоких температурах.

Полученный методом ТФР образец после термообработки при 1173–1193 К был, в пределах точности РФА, однофазным и представлял собой кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а параметры его кристаллической структуры составили: $a=0.4836$, $b_1=0.4561$, $b_2=0.2821$, $c=1.083$ нм и $\beta=98.19^\circ$, что находится в хорошем согласии с литературными данными [10].

Образование $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в порошкообразных смесях, полученных растворными методами, начинается при 873 К (рис. 4, линия 2) и почти завершается после отжига керамики в течение 4 ч при 1123 К (линия 3) (при использовании полимерного метода рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ наблюдаются уже после термообработки порошка при 473–493 К, тогда как на дифрактограммах порошка, полученного ЗГМ с той же термической предысторией, наблюдаются выраженные рефлексы полупродуктов синтеза (фаз CaCO_3 и Co_3O_4), отсутствующие в порошке, полученном ЦМ (линия 1)). Таким образом, использование растворных методов позволяет уменьшить температуру и сократить время синтеза $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

После спекания при температуре 1183 К керамические образцы 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 $a=0.4820$ – 0.4835 ; $b_1=0.4554$ – 0.4571 ; $b_2=0.2802$ – 0.2885 ; $c=1.085$ – 1.088 нм; $\beta=97.82$ – 98.37° . Величина индекса кислородной нестехиометрии (δ) образца, полученного методом ТФР, составила 0.29, а образцов, полученных растворными методами, была несколько выше ($\delta=0.35$ – 0.58), что обусловлено более низкой температурой их термообработки. Как видно, параметры кристаллической структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученного различными методами, с учетом различия в их кислородной нестехиометрии, находятся в хорошем согласии между собой.

Размеры ОКР керамики, полученной различными методами, близки и составляют около 40

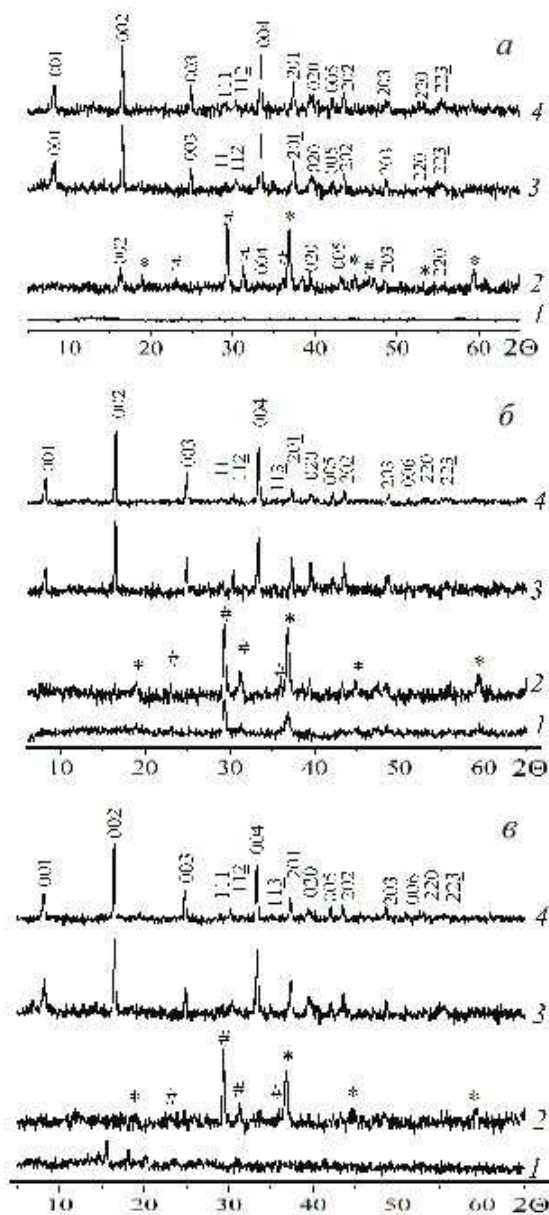


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных цитратным (а), золь-гель (б) и полимерным (в) методами: 1 — образец, высушенный при 473–493 К; 2 — образец, отожженный 4 ч при 873 К; 3 — образец, отожженный 4 ч при 1123 К; 4 — образец, отожженный 10 ч при 1123 К и 8 ч при 1183 К; * — CaCO_3 ; # — Co_3O_4 .

нм (для образца, полученного золь-гель методом, — около 50 нм). Таким образом, на основании результатов РФА можно заключить, что кристаллоструктурные характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ слабо зависят от метода ее получе-

ния. Кристаллиты керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ анизометрические, имеют форму пластинок (чешуек), толщина которых, как правило, меньше микрона, а размеры изменяются в пределах 1–10 мкм (рис. 3, д–з) и являются наименьшими для керамики, полученной полимерным методом.

Пористость керамики составила 30 % для образца, полученного методом твердофазных реакций, и 14–17 % — для образцов, полученных растворными методами. Следовательно, применение растворных методов синтеза позволяет получить менее пористую и более мелкозернистую керамику, причем с меньшими энергозатратами, чем при использовании метода твердофазных реакций.

Результаты исследования электротранспортных и термоэлектрических свойств керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной различными методами, представлены на рис. 5. Как видно, полученные в работе материалы являются полупроводниками *p*-типа, характер электропроводности которых выше 800–900 К изменяется на металлический, что вызвано выделением слабосвязанного кислорода (δ) из объема керамики в окружающую среду.

Величина проводимости керамики, полученной растворными методами, была, в целом, выше, чем керамики, полученной методом ТФР (рис. 5, а), причем наибольшей электропроводностью характеризовалась керамика, полученная полимерным и золь-гель методами: ($\sigma_{\text{ПМ}}/\sigma_{\text{ТФР}} \approx \sigma_{\text{ЗГМ}}/\sigma_{\text{ТФР}} \approx 1.25$), что, очевидно, обусловлено ее меньшей пористостью. Значения E_A образцов изменялись в пределах 0.060–0.69 эВ, и для керамики, полученной с помощью растворных методов, были несколько ниже. Таким образом, результаты измерений электропроводности позволяют заключить, что использование растворных методов при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ дает возможность получить более электропроводящую керамику, перенос заряда в которой требует меньших энергозатрат.

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, была, в целом, несколько выше, чем для керамики, полученной методом твердофазных реакций (рис. 5, б). Величина фактора мощности исследованной керамики так-

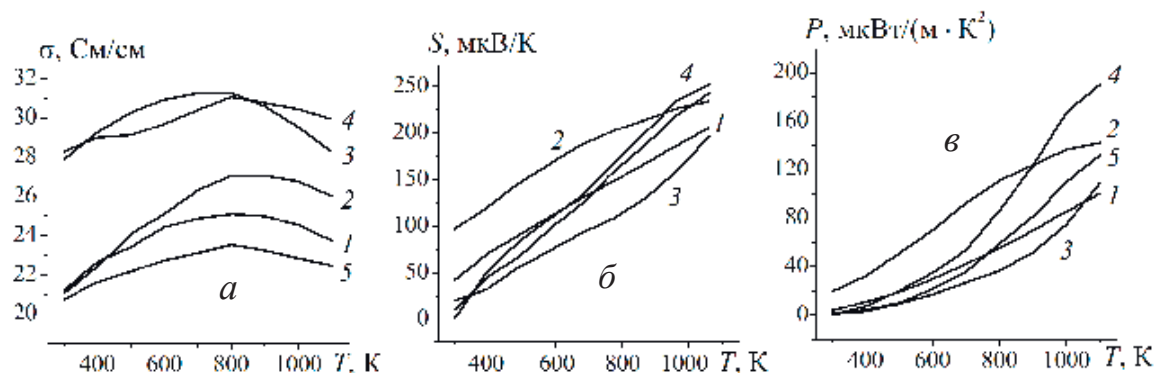


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной твердофазным (1), цитратным (2), полимерным (3), золь-гель (4) методами и методом осаждения (5).

же увеличивалась с ростом температуры и при высоких температурах для всех образцов, полученных с использованием растворных методов, была выше, чем для керамики, полученной методом ТФР (рис. 5, в), что обусловлено более высокими значениями как электропроводности, так и термо-ЭДС этих материалов. Наибольшее значение фактора мощности имела полученная золь-гель методом керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ — 190 мкВт/(м·К²) при температуре 1100 К, что более чем в два раза выше, чем для керамики, полученной методом ТФР (90 мкВт/(м·К²) при той же температуре).

Таким образом, при помощи различных растворных методов синтезирована керамика на основе слоистого кобальтита кальция. С использованием комплекса независимых методов изучены процессы, протекающие при синтезе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, кислородная стехиометрия и электротранспортные свойства полученных материалов, проанализировано влияние метода получения на структурные, электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Установлено, что при помощи растворных методов можно получить менее пористую и более мелкозернистую керамику на основе слоистого кобальтита кальция, характеризующуюся более высокими значениями электропроводности и фактора мощности.

РЕЗЮМЕ. За допомогою розчинних методів (цитратний, полімерний і золь-гель метод) синтезовано шаруватий кобальтит кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, що пред-

ставляє інтерес як перспективний матеріал для високотемпературної термоелектроконверсії. З використанням колориметрії, турбідиметрії, термогравіметрії, диференціального термічного та рентгенофазового аналізів вивчено процеси, що протікають при його синтезі. Досліджено кристалічну структуру, микроструктуру і електротранспортні властивості кераміки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, розраховано значення її фактора потужності. Показано, що застосування розчинних методів дозволяє отримати менш пористу і більш дрібнозернисту кераміку, що характеризується вищими значеннями електропроводності і фактора потужності.

SUMMARY. By means of solution methods (citrate, polymeric and sol-gel method) the layered calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ was prepared, which is in interest as prospective material for high-temperature thermoelectroconversion. Using colorimetry, turbidimetry, thermogravimetry, differential thermal analysis and X-ray analysis the processes occurring at its preparation were studied. The crystal structure, microstructure and electrotransport properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics were investigated and the values of their power factor were calculated. It is shown that usage of solution methods let us obtain less porous and more fine-grained ceramics, which is characterized by higher values of electrical conductivity and power factor.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. -Trivandrum: Research Signpost, India, 2002.
2. Zhang Y.F., Zhang J.X., Lu Q.M. et al. // Mater. Lett. -2006. -60. -P. 2443—2446.
3. Lerssongkram N., Pinitsoontorn S., Keawprak N. // KKKU Res. J. -2011. -16, № 1. -P. 11—19.
4. Румянцева М.Н., Булова М.И., Чареев Д.А. и др.

- // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. -2001. -**42**, № 3. -С. 348—355.
5. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Дятлова Е.М. // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. III. Химия и технол. неорганич. веществ. -2010. -Вып. XVIII. -С. 99—102.
6. Клындюк А.И., Чиждова Е.А., Сазанович Н.В. и др. // Термоэлектричество. -2009. -№ 3. -С. 76—84.
7. Green D.C., Glatzel S., Collins A.M. et al. // Adv. Mater. -2012. -**24**, № 42. -Р. 5648—5654.
8. Абрамычева Н.Л., Архангельская О.В., Бернард В.Б. и др. Практическое пособие по общей и неорганической химии. -М.: Изд-во МГУ, 2003. -Ч. 2. -С. 86.
9. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. -М.: Мир, 1983. -С. 190.
10. Masset A.C., Michel C., Maignan A. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**62**, № 1. -Р. 166—175.

Белорусский государственный
технологический университет, Минск

Поступила 26.06.2013