

Студ. Е.С. Пугачев

Науч. рук. доц. А.И. Клындюк, доц. Н.В. Богомазова
(кафедра физической и коллоидной химии,
кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗОВО НЕОДНОРОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Явление термоэлектричества состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии и лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла, а также для охлаждения под действием электрического тока. Термоэлектрики находят практическое применение в самых различных областях науки и техники. Термоэлектрические источники энергии должны найти широкое применение в ближайшем будущем, при этом основная цель – решение проблемы превращения паразитного тепла, выделяемого при работе машин, в электрическую энергию. Для достижения высоких значений термоэлектрической добротности требуется создать материал, который обладает высокой электропроводностью, большой термо-ЭДС и низкой теплопроводностью. Недавно было показано, что термоэлектрические характеристики оксидной керамики могут быть улучшены путем создания в ней химической или фазовой неоднородности, в связи с этим с целью разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков в настоящей работе синтезированы и исследованы композиционные материалы в системе $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, перспективные для применения в качестве *p*-ветвей высокотемпературных ТЭГ нового поколения.

Керамику состава $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) получали твердофазным методом из CaCO_3 (ч.д.а.), Vi_2O_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.), взятых в заданных молярных соотношениях. Тщательно перетертую в агатовой ступке шихту прессовали с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1073 К на воздухе в течение 12 ч. После отжига повторяли операции помола и прессования, при котором образцы под давлением 110–130 МПа прессовали в виде брусков размером 5×5×30 мм и затем спекали при температуре 1133 К на воздухе в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 4×4×2 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на ди-

фрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность образцов (ρ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α) образцов находили из зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Величину фактора мощности (P) исследованных материалов рассчитывали по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

После завершения термообработки образцы $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0,0$) и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 1,0$) были, в пределах погрешности РФА, однофазными, тогда как керамика состава $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ($x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$) была гетерогенной (композиционной) и состояла из твердого раствора на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и слоистого кобальтита висмута–кальция $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$. Положения рефлексов на дифрактограммах композитов практически не изменялись при изменении их состава, из чего следует, что образующие гетерогенную керамику компоненты ($\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$) практически нерастворимы друг в друге.

Кажущаяся плотность полученных керамических образцов изменялась в пределах 2,70–5,27 г/см³ и, в целом, увеличивалась с ростом x , что хорошо согласуется с литературными данными, в которых из которых следует, что спекаемость керамики в системе Vi_2O_3 – CaO – Co_3O_4 улучшается при увеличении содержания в образцах оксида висмута, причем наиболее резко – для неоднородных образцов за счет образования в них микроэвтектик различного состава.

Величина ТКЛР керамики $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - x\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ с ростом x немонотонно изменялась в пределах $(9,82-11,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, проходя через минимум для композита с $x = 0,6$, при этом наименьшие значения ТКЛР наблюдались для гетерогенной керамики с преобладанием фазы слоистого кобальтита висмута–кальция $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

Синтезированные в работе материалы представляют собой проводники p -типа ($S > 0$), т.е. основными носителями заряда в них являются «дырки», а характер электропроводности образцов изменяется от полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) для $x \leq 0,6$ к металлическому ($\partial\sigma/\partial T < 0$) для $x \geq 0,8$. Значения электропроводности керамики, содержащей слоистый кобальтит висмута–кальция были значительно ниже, чем для однофазного материала $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Кроме того, по нашим данным электропроводность $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ носит металлический характер, т.е. уменьшается с ростом температуры.

Причина отмеченных аномалий электропроводности обусловлено

частичной аморфизацией межзеренных границ в данной керамике, и как следствие увеличение интенсивности рассеяния на них основных носителей заряда – «дырок» – и снижение электропроводности образцов. Повышения электропроводности керамики можно достичь путем направленного регулирования ее микроструктуры (в частности, текстурирования) за счет использования специальных добавок или изменения термической предыстории, что планируется исследовать в дальнейшем.

Значения коэффициента термо-ЭДС исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и с ростом x . Результаты эксперимента указывают на то, что величина коэффициента термо-ЭДС и ход его температурной зависимости для композиционной керамики $(1-x)\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-x\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ определяются, главным образом, входящим в ее состав слоистым кобальтитом висмута-кальция $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

Величина фактора мощности керамики увеличивалась с ростом температуры и при низких температурах была наибольшей для образца $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что обусловлено его высокой электропроводностью, а при высоких – для материала $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, что связано с высокими значениями его коэффициента термо-ЭДС. Наибольшие значения фактора мощности среди исследованных материалов, помимо $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, наблюдались для гетерогенной (композиционной) керамики состава $0,6\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}-0,4\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ – 90–100 мкВт/(м·К²) вблизи 1100 К.

Относительно невысокие значения фактора мощности гетерогенной керамики связаны с ее низкой электропроводностью, которая, однако, может быть повышена различными способами; высокие же значения коэффициента термо-ЭДС однофазных и композиционных материалов на основе слоистых кобальтитов висмута и кальция ($\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, $\text{Ca}_{2,7}\text{Vi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) указывает на возможность их использования при высокотемпературной электроконверсии.

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что создание в оксидных материалах фазовой неоднородности является перспективным методом улучшения их термоэлектрических свойств (в частности, повышения фактора мощности).