

ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]; под общ. ред. В.П. Иванова. – «Недра», 1974. – 399 с.
2. Носова, З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1972. – 172 с.
3. Блюмен, Л.М. Глазури / Л.М. Блюмен. – М: Гос.из-во литер. по строит. матер., 1954. – 171 с.
4. Кривоносова, Н.Т. Совершенствование производства санитарных керамических изделий / Н.Т. Кривоносова, А.И. Чеберко. – Запорожье: Дикое поле, 2008. – 325 с.

УДК 549.5:537.31/.32:666.654

А.В. Кришук, студ.;
И.Д. Сидорик, студ.;
Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С.В. Шевченко, асс., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а также устойчив к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков [1, 2]. Функциональные характеристики (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности) керамики на основе этого сложного оксида могут быть улучшены путем легирования его оксидами других металлов или путем получения более плотной керамики, в том числе композиционной. Получить более плотную керамику возможно путем изменения метода синтеза (растворные методы), а также подвергая керамику, полученную традиционным керамическим методом, горячему прессованию или плазменно-искровому спеканию [3]. Эти методы либо сложны в исполнении, либо требуют специального оборудования.

В настоящей работе проведена попытка улучшения фактора мощности керамики на основе кобальтита кальция путем модификации режимов спекания при получении образцов.

Образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали керамическим методом из карбоната кальция, оксида кобальта (II, III) и оксида диспрозия, взятых в соответствующих

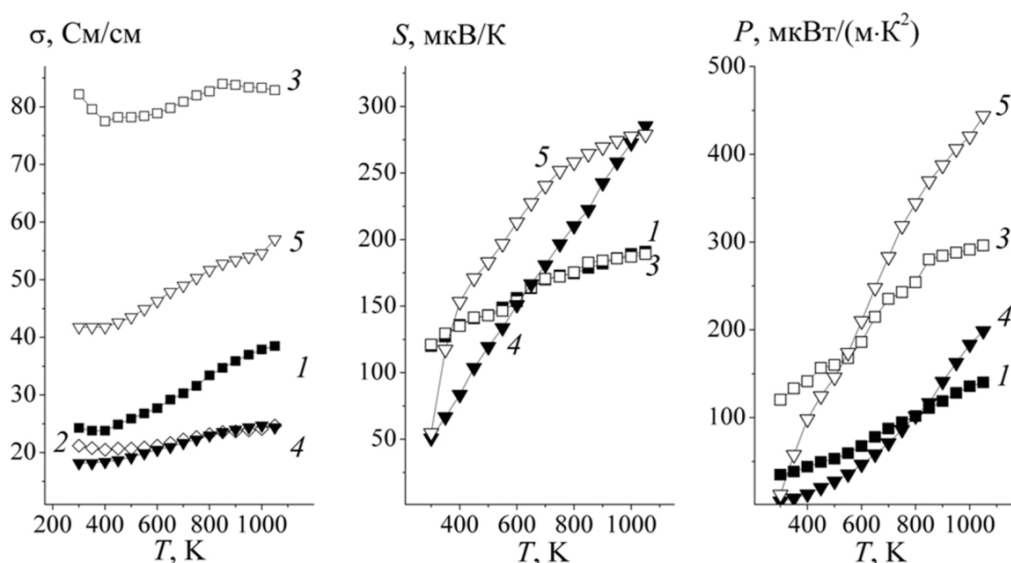
стехиометрических соотношениях. Тщательно перемешанную и перемолотую с добавлением этанола в планетарной мельнице «Pulverizette 6» (350 об/мин, 30 мин) шихту прессовали с добавлением этанола в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые отжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч, затем снова повторяли операции помола и прессования, при котором образцы формировали в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×30 мм. Часть полученных образцов спекали в течение 12 ч при температуре 1193 К (режим I). Другую часть образцов подвергали многоступенчатому отжигу: 1473 К (24 ч), 973 К (8 ч), 1173 К (12 ч) (режим II). Часть этих образцов подвергали дополнительному отжигу при температуре 1173 К в течение еще 24 ч (режим III).

Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин. Значения фактора мощности термоэлектрических материалов вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$, где S – коэффициент термо-ЭДС, а σ – удельная электропроводность.

После спекания в режиме III кажущая плотность образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (по сравнению с режимом I) возросла в 1,25 раза (с 3,23 г/см³ до 4,04 г/см³) и 1,46 раза (с 3,09 г/см³ до 4,51 г/см³) соответственно. Ожидаемое повышение плотности образцов происходит за счет высокой температуры спекания. Однако при нагревании выше 1199 К кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ подвергается перитектоидному распаду [4], а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада [4]. Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образцы подвергаются длительному низкотемпературному отжигу [5].

Как видно из рисунка, удельная электропроводность незамещенного кобальтита кальция после отжига в режиме II уменьшилась по сравнению с образцами, отожженными в режиме I. Это объясняется тем, что в образцах, отожженных в режиме II не до конца прошло восстановление фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и в них в заметном количестве присутствуют низкопроводящие фазы. А после отжига в режиме III удельная электропроводность образцов как незамещенного кобальтита кальция, так и твердого раствора на его основе по сравнению с образцами, спеченными в режиме I, резко выросла (в 2,1 раза для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и в 2,3 раза для $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) за счет более высокой плотности материалов, которая, в свою очередь, приводит к уменьшению электросопротивления межзеренных контактов. Изменение режима спекания, как и ожидалось [3], практически не отразилось на значениях коэффициента

термо-ЭДС, поэтому увеличение фактора мощности образцов при



Температурные зависимости удельной электропроводности (σ), коэффициента термо-ЭДС (S), фактора мощности (P) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1–3) и $\text{Ca}_{2.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (4, 5), спеченных в режиме I (1, 4), II (2) и III (3, 5)

1050 К от 142 мВт/(м·К²) до 297 мВт/(м·К²) для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и от 196 мВт/(м·К²) до 444 мВт/(м·К²) для $\text{Ca}_{2.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ связан только с соответствующим ростом удельной электропроводности. Близкие значения фактора мощности получены в работе [5] для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, спеченного по сходной методике.

Таким образом, в настоящей работе было достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция и твердого раствора на его основе (фактор мощности образцов возрос более чем в 2 раза) за счет увеличения плотности керамики путем модификации режима спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Ohta, H. Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: *p*-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and *n*-Type SrTiO_3 / H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto // Inorg. Chem.– 2008.– V. 47.– P. 8429–8436.
3. Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering / Yu. Liu [et al.] // J. Amer. Cer. Soc.– 2005.– V. 88, N 5.– P.1337–1340.
4. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia.- 2014.– V. 73.– P. 251–258.