

КОМПОЗИТЫ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / Cu : ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Разработка новых термоэлектриков, эффективно преобразующих теплоту, выделяющуюся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта и т.д., в электроэнергию представляет собой научно значимую и практически важную задачу. Перспективной базой для разработки таких материалов является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S), низкой теплопроводностью (λ) и устойчивостью к окислению кислородом воздуха при повышенных температурах. Создание композиционной керамики на базе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является перспективным методом улучшения функциональных характеристик этого слоистого оксида [1]. Получить композиты на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ можно либо путем введения добавки второй фазы в синтезированный однофазный материал [2], либо использованием шихты состава, выходящего за пределы области гомогенности слоистого кобальтита кальция [1].

В данной работе с целью разработки термоэлектрических материалов на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками получена и исследована композиционная керамика, модифицированная частицами металлической меди.

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ синтезировали из CaCO_3 (ч.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) при температуре 1173 К в течение 12 ч, затем перетирали и к готовому порошку добавляли 3, 6 или 9 мас.% порошка металлической меди, снова перетирали, прессовали, делили на 4 части и подвергали спеканию. Одну часть спекали в течение 24 ч при температуре 1173 К, остальные три части спекали в течение 6 ч при температурах 1273, 1373 и 1473 К. Затем полученную керамику подвергали окислительному отжигу при температуре 1173 К в течение 71 ч. Образец, содержащий 9 мас. % Cu , при температуре 1473 К расплавился, поэтому его исследовать не удалось.

Кажущаяся плотность керамики (ркаж), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 3,03–4,52 г/см³, увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и, в целом, температуры спекания.

Удельная электропроводность (σ) образцов, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная на воздухе четырехконтактным методом перпендикулярно оси прессования была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования. С ростом температуры спекания наблюдалось уменьшение разницы в удельной электропроводности, измеренной в различных направлениях, вплоть до ее обращения для образцов, отожженных при 1373 К. С ростом плотности образцов удельная электропроводность, как правило, повышалась. Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас. % меди, спеченной при 1273 К (при температуре 1100 К оно составило 73,0 См/см). Энергия активации электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, менялась в пределах 0,086–0,308 эВ и была наименьшей для керамики, спеченной при температуре 1273 К. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1100 К менялись в пределах 170–219 мкВ/К, увеличиваясь с ростом температуры спекания и уменьшаясь с увеличением содержания меди в образцах. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К, в связи с чем для нее наблюдалось наибольшее значение фактора мощности (P), рассчитанного по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$, который при 1100 К оказался в 3,4 раза выше фактора мощности немодифицированного $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, получаемого обычным твердофазным способом.

Таким образом, полученные нами результаты указывают на возможность улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ путем модифицирования ее частицами меди с последующим двухстадийным спеканием.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A. Thermoelectric Properties of Inhomogeneous Ceramics Based on the Layered Calcium Cobaltate / A. Klyndyuk, E. Chizhova, I. Matsukevich, E. Tugova // Universal Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 7. – N4. – P. 43–53.
2. Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов тяжелых и переходных металлов / Е.А. Чижова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2019. № 9. С. 13–17.