

Н.С. Красуцкая, мл. науч. сотр.;
Е. С. Пугачев, оператор (ОАО «Мозырский НПЗ»);
А.А. Хорт, науч. сотр., канд. техн. наук
(ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси);
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА–КАЛЬЦИЯ

Слоистый кобальтит висмута-кальция представляет интерес как материал для *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов. В литературе этому соединению приписывают различный состав, в связи с чем в настоящей работе уточнен катионный состав данного слоистого оксида, а также изучено влияние содержания оксида кобальта на физико-химические и функциональные характеристики керамики на его основе.

Керамические образцы состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0,5; 1,0; 1,7; 2,0; 2,8$) получали твердофазным методом в интервале температур 1073–1133 К. Согласно результатам РФА, керамика состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ была однофазной. На дифрактограммах порошков номинального состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0,5; 1,0$) присутствовали рефлексы трех фаз – $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, слоистого кобальтита висмута-кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, а также неизвестной фазы; с ростом x содержание $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ в образцах уменьшалось, а $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ – увеличивалось; в керамике номинального состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 2,0; 2,8$) основной фазой выступал $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

Кажущаяся плотность керамики состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ изменялась в пределах 5,82 – 4,82 г/см³, уменьшаясь с ростом x , и была значительно выше, чем для фазы слоистого кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2,71 г/см³). Зерна керамики $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ были анизометрическими, представляя собой пластины толщиной 1–3 мкм и шириной 5 – 100 мкм, при этом максимальные размеры зерен имела однофазная керамика состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0 = f(T)$ изученных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, а величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась с ростом x и была наименьшей – $9,70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – для керамики состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$.

Электропроводность образцов незначительно изменялась при увеличении температуры, при этом зависимости $\sigma = f(T)$ для материалов с высоким содержанием оксида кобальта ($x = 2,0; 2,8$) носили полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$), для состава $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ –

металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а для керамики с низким содержанием оксида кобальта ($x = 0,5; 1,0$) вблизи 700 К характер проводимости изменялся от полупроводникового к металлическому; величина электропроводности изученных материалов, в целом, возрастала с ростом x и была наибольшей для $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$ – 14,7 См/см при 1000 К.

Величина электрической проводимости керамики $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$, измеренная в направлении перпендикулярно оси прессования (σ_{\perp}), была на 20–70% выше, чем в направлении оси прессования (σ_{\parallel}), что указывает на частичное текстурирование образцов.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ($S > 0$) кобальтитов $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ указывает на то, что эти материалы являются проводниками p -типа, и основными носителями заряда в них являются «дырки». Величина коэффициента термо-ЭДС образца $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$ немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через максимум вблизи 700 К, а для остальных материалов зависимости $S = f(T)$ были убывающими, причем наименее сильно величина S уменьшалась для керамики состава $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$.

Значения фактора мощности керамики $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$ во всем исследованном интервале температур были очень невелики и не превышали 4 мкВт/(м·К²), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов величина P в интервале температур 300–1000 К изменялась в пределах 15–25 мкВт/(м·К²), причем наибольшее значение фактора мощности демонстрировал состав $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ при комнатной температуре.

Температуропроводность (η) и теплопроводность (λ) керамики $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0,5; 1,7; 2,8$) увеличивались с ростом x и монотонно уменьшались с ростом температуры. Электронная составляющая теплопроводности $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0,5}\text{O}_y$ была невелика ($\lambda_{эл} = (0,001–0,005)\lambda$), а для $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$ значительно больше ($\lambda_{эл} = (0,006–0,04)\lambda$). За счет колебаний решетки (фононов) переносится подавляющая часть тепла в кобальтите номинального состава $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0,5}\text{O}_y$ и его значительная часть – в фазах $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$.

Величина безразмерного показателя добротности керамики увеличивалась с ростом температуры, достигая наибольшего значения для керамики состава $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ – 0,02 при 1100 К.

Работа выполнена в рамках

*ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии»,
подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.*