

УДК 665.654 + 536.413 + 537.31/.32

Студ. А.В. Кришук

Науч. рук. доц. Е.А. Чиждова, доц. А.И. Клындюк
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

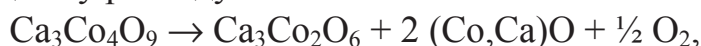
СПЕКАНИЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ ПЕРИТЕКТОИДНОГО РАСПАДА КАК СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ ЕЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта, а также различных установок и агрегатов. Эту теплоту можно непосредственно преобразовать в электрическую энергию с помощью термоэлектрических генераторов (ТЭГ) [1]. Для создания высокотемпературных ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах. Такое сочетание свойств является достаточно редким, но достигается в слоистых кобальтитах за счет нанослоистой структуры материалов. Функциональные (термоэлектрические) характеристики (фактор мощности $P = S^2 \cdot \sigma$ и показатель термоэлектрической добротности (параметр Иоффе) $Z = P/\lambda$ и $ZT = (P \cdot T)/\lambda$) керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают традиционным термоэлектрикам, но могут быть улучшены за счет получения более плотной керамики. Получить менее пористые образцы возможно путем изменения метода синтеза (растворные методы) [2], а также подвергая керамику, полученную традиционным твердофазным методом, горячему прессованию или плазменно-искровому спеканию [3]. Эти методы либо сложны в исполнении, либо требуют специального оборудования.

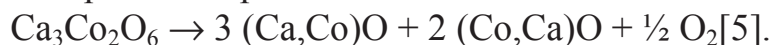
Целью настоящей работы являлось повышение термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ за счет получения более плотных образцов в условиях перитектоидного спекания.

Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксидов кобальта (II, III), диспрозия и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов были синтезированы образцы кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Затем после промежуточного помола из порошков прессовали прямоугольные параллелепипеды размером 5×5×30 мм. Часть полученных образцов спекали в течение 12 ч при температуре 1193 К (режим I, традиционное спекание). 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). Величину кажущейся плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по размерам и массе образцов (для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ рентгенографическая плотность составляет $4,677 \text{ г/см}^3$ [4]). Как видно из таблицы, после многоступенчатого отжига в режиме III кажущая плотность образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (по сравнению с традиционным режимом спекания I) возросла в 1,25 раза (до 86% от рентгенографической), а для твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – в 1,46 раза. Ожидаемый рост 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:



а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада:



Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество низкопроводящих фаз [6]. Поэтому для восстановления фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образцы необходимо подвергать длительному низкотемпературному окислительному отжигу сначала при 973 К (для насыщения образцов кислородом воздуха), а затем при 1073 К [6].

Таблица – Значения кажущейся плотности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности образцов керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, отожженных в различных режимах

	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$		$\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	
	Режим I	Режим III	Режим I	Режим III
$\rho_{\text{эксп}}, \text{ г/см}^3$	3,23	4,04	3,09	4,51
$\sigma_{1000}, \text{ См/см}$	37,9	83,3	24,7	54,6
$S_{1000}, \text{ мкВ/К}$	189,2	187,0	272,5	277,5
$P_{1000}, \text{ мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$	135,7	291,3	183,4	420,0

Удельную электропроводность и термо-ЭДС материалов изучали 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. Как видно из рисунка, удельная электропроводность незамещенного кобальтита кальция после отжига в режиме II (линия 5

на рисунке) 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.

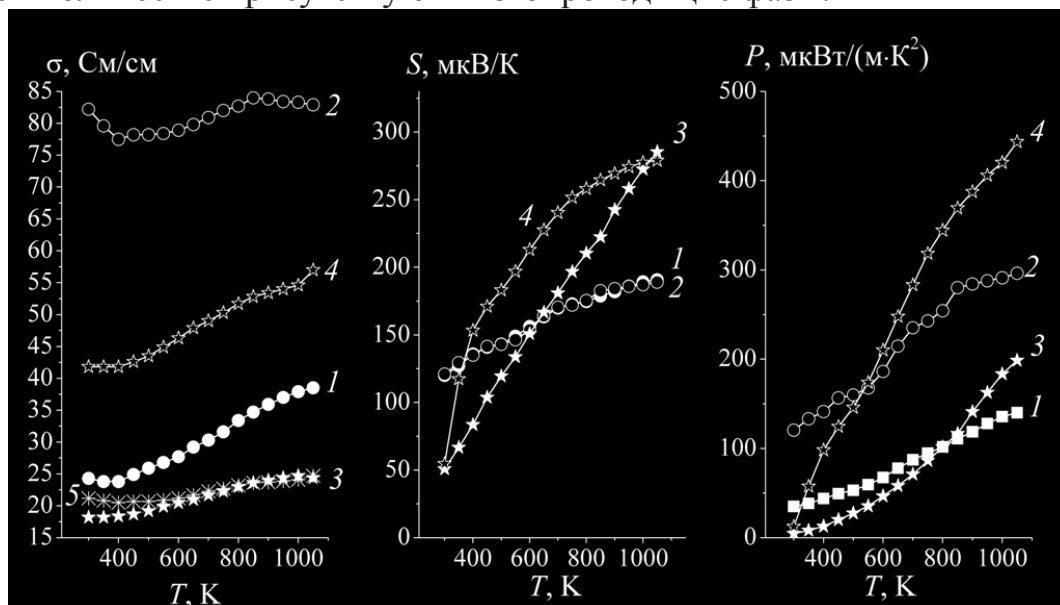


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельной электропроводности (σ), коэффициента термо-ЭДС (S), фактора мощности (P) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1–2, 5) и $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3, 4), спеченных в режиме I (1, 3), II (5) и III (2, 4)

После дополнительного отжига в течение 24 часов при 1073 К электропроводность керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при 1000 К возрастает в 2,2 раза по сравнению с образцами, отожженными в режиме I. После отжига в режиме III удельная электропроводность образцов твердого раствора $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ также демонстрирует рост в 2 раза по сравнению с образцами, спеченными традиционным способом, за счет более высокой плотности материалов, которая, в свою очередь, приводит к уменьшению электросопротивления межзеренных контактов. Значения коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности керамики с ростом температуры для всех полученных образцов увеличивались. Наибольшее значение фактора мощности при температуре 1000 К продемонстрировала керамика $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, отожженная в режиме III ($P_{1000} = 420 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$), что в 2,3 раза выше, чем для образцов, спеченных в режиме I). Поскольку изменение режима спекания, как и ожидалось, практически не отразилось на значениях коэффициента термо-ЭДС, то увеличение фактора мощности образцов связано только с соответствующим ростом удельной электропроводности. Фактор мощности ке-

рамыки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, отожженной в режиме III при 1050 К составил 296 мкВт/(м·К²), что близко к значению фактора мощности при 1073 К, полученному в работе [6] для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, спеченного по сходной методике (245 мкВт/(м·К²)).

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что спекание керамики на основе слоистого кобальтата кальция в условиях перитектоидного распада является перспективным методом улучшения термоэлектрических свойств (в частности, повышения фактора мощности).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I. // Journal of Applied Chemistry. – 2013. – 1 (1).– P. 73–84.
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. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2013.– V. 33, N 10.– P. 1747–1754.
5. 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.
6. 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.