

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ CaO – Co₃O₄**

Слоистый кобальтит кальция Ca₃Co₄O_{9+δ} является перспективной основой для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, при этом функциональные характеристики этого слоистого оксида могут быть улучшены путем легирования его оксидами редкоземельных, переходных или тяжелых металлов, использованием специальных методик спекания керамики, а также формированием композитов за счет введения в керамику различных добавок, в качестве которых могут выступать частицы простых и сложных оксидов металлов, полупроводников, диэлектриков, а также благородных металлов.

Получить композиты на основе Ca₃Co₄O_{9+δ} можно либо путем введения добавки второй фазы в синтезированный однофазный материал, 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 синтезированы композиционные материалы состава Ca_{2.4}Co₄O_{9+δ} – Ca₃Co_{3.4}O_{9+δ}, исследованы их электротранспортные и термоэлектрические свойства.

Керамические материалы состава Ca_{3-x}Co₄O_{9+δ}, Ca₃Co_{4-y}O_{9+δ} ($x, y = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) синтезировали из CaCO₃ (ч.) и Co₃O₄ (ч.д.а.) при температуре 1173 К в течение 12 ч, затем подвергали спеканию при температуре выше температуры перитектоидного распада с последующим длительным низкотемпературным отжигом [2].

Согласно данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance), образцы с избытком кальция (Ca:Co > 3:4) наряду с фазой Ca₃Co₄O_{9+δ} содержали примесную фазу Ca₃Co₂O₆, а с недостатком кальция (Ca:Co < 3:4) – фазы оксидов кобальта CoO, Co₃O₄; количество примесных фаз возрастало при увеличении отклонения соотношения кальция и кобальта в образцах от квазистехиометрического (Ca:Co = 3:4). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 5610LV (Япония)), кристаллиты основной фазы – Ca₃Co₄O_{9+δ} – имели характерную форму чешуек с размером то 5 до 25

мкм, причем широкой стороной чешуйки были ориентированы преимущественно в направлении, перпендикулярном оси прессования, что указывает на частичное текстурирование керамики.

Кажущаяся плотность керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, рассчитанная по массе и геометрическим размерам образцов, составила 4.13 г/см^3 , а для композитов была меньше и изменялась в пределах $3.73\text{--}3.98 \text{ г/см}^3$, что указывает на ухудшение спекаемости керамики при создании в ней фазовой неоднородности.

Электропроводность (σ) керамики носила слабо выраженный металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), основными носителями заряда в ней были «дырки» ($S > 0$). Значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС (S) исследованных материалов немонотонно изменялись при изменении их катионного состава, при этом наибольшие значения электропроводности ($50\text{--}70 \text{ См/см}$) наблюдали для образцов $\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$, а коэффициента термо-ЭДС – для композита $\text{Ca}_{2.8}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\approx 240 \text{ мкВ/К}$ в области температур $900\text{--}1000 \text{ К}$). Величина фактора мощности керамики, вычисленного по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$, немонотонно изменялась при изменении температуры и катионного состава образцов и достигала максимальных значений – $\approx 180 \text{ мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$ в интервале температур $850\text{--}950 \text{ К}$ – для композитов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.6}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{O}_{9+\delta}$, что на 80% больше, чем для базового слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\approx 100 \text{ мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$ вблизи 900 К).

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 создания в ней фазовой неоднородности, что подтверждает правильность предложенного в [1] подхода.

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. Крищук, А.В. Влияние термической предыстории на термоэлектрические характеристики слоистого кобальтита кальция / А.В. Крищук // Мат. XXVII Межд. научно-практич. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (ФКС – XXVII)», г. Гродно, 18 апреля 2019 г. – Гродно, ГрГУ – С. 46–48.