

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМАХ

В настоящее время актуальной является проблема поиска источников энергии, альтернативных ископаемым нефти, газу и каменному углю. В качестве таких источников рассматривают энергию атома, воды, ветра, биотоплива, солнца и др. Вместе с тем, огромным и возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при функционировании ТЭС, фабрик, заводов, автомобилей и т.д. В связи с этим научно значимой и практически важной задачей является разработка новых термоэлектриков, эффективных при высоких температурах и устойчивых при этих условиях к окислению атмосферным кислородом. Слоистый кобальтит $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость, вследствие чего рассматривается как основа для разработки материалов *p*-ветвей термоэлектрических генераторов нового поколения, перспективных для прямого и эффективного преобразования теплоты в электрическую энергию.

Функциональные характеристики (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности) керамики на основе этого слоистого кобальтита кальция могут быть улучшены за счет использования различных низкотемпературных «растворных» методов синтеза [1], горячего прессования, плазменно-искрового спекания, при частичном замещении в структуре фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ионов кальция ионами висмута [2] либо редкоземельных элементов [3] или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов [4], а также в результате создания в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности [5].

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) на спекаемость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ синтезировали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) при

температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику измельчили и подвергли повторному помолу, а затем к готовому порошку кобальтита кальция добавили 8 мас. % Co_3O_4 (ч.д.а.), а также 2, 5, 8, 10 и 15 мас.% Co_2O_3 (ч.д.а.). После помола порошки прессовали в штабики размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 5 \times 2$ мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение)). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями на торцах образцов формировали Ag-контакты. Величину фактора мощности (P) керамики вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

Введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция оксидов кобальта привело к уменьшению кажущейся плотности и, соответственно, росту пористости всех исследованных образцов (таблица).

Установлено, что электропроводность полученных и исследованных нами материалов носила полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (для образца состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ мас.% Co_2O_3 металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$)) характер, а сами материалы представляли собой проводники p -типа ($S > 0$), что характерно для керамики на основе слоистого кобальтита кальция. Введение в слоистый кобальтит кальция 8 мас.% оксида кобальта (II, III) привело к уменьшению удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и, как следствие, фактора мощности керамики. Электропроводность образцов слоистого кобальтита кальция, модифицированного оксидом кобальта (III), с ростом количества модифицирующей добавки (при $T > 700$ К) снижалась, что связано, вероятно, как с увеличением пористости керамики, так и с тем, что вводимые в керамику добавки образуют между более электропроводящими зернами основной фазы – $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – прослойки менее проводящих фаз, снижающих общую электропроводность материалов. Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относится слоистый кобальтит кальция, температурная зависимость удельной электропроводности описывается уравнением $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$, поэтому величину кажущейся энергии

активации керамики находили из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$. Полученные значения кажущейся энергии активации для керамики с добавками оксидов кобальта, были ниже, чем для чистого кобальтита кальция, при этом наименьшее значение E_A зафиксировано для образца состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{Co}_2\text{O}_3$ – 0,049 эВ (таблица).

Таблица – Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$), пористости (П), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A), удельной электропроводности (σ_{1050}), коэффициента термо-ЭДС (S_{1050}) и фактора мощности (P_{1050}) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + w \text{ мас.}\% (\text{Co}_2\text{O}_3)$

(Co ₂ O ₃)	w	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	П, %	E_A , эВ	σ_{1050} , См/см	S_{1050} , мкВ/К	P_{1050} , мкВт/(м·К ²)
–	0	3,23	31	0,092	38,6	192	142
Co ₃ O ₄	8	2,74	41	0,080	29,5	170	85,3
Co ₂ O ₃	2	2,84	39	0,075	35,3	151	80,4
	5	2,73	42	0,078	27,4	140	53,6
	8	3,05	35	0,049	30,0	271	220
	10	2,77	41	0,067	21,7	190	78,2
	15	2,83	40	0,067	16,3	157	40,3

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики возрастали при увеличении температуры во всем исследованном интервале температур при введении в керамику 8 мас.% Co₂O₃. Для материалов с добавками 8 мас.% Co₃O₄ и 2, 5, 10 и 15 мас.% Co₂O₃ на температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС наблюдался максимум при $T = 850 - 900$ К. При этом для образцов с добавками 8 и 10 мас.% Co₂O₃ величина коэффициента Зеебека (S) была заметно выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, а для керамики с добавкой 8 мас.% Co₃O₄ – близка к величине S фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Наибольшие значения коэффициента термо-ЭДС наблюдались для керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{Co}_2\text{O}_3$ (206 мкВ/К при температуре 1050 К), причем в интервале температур 750–1100 К они были на 42–49 % выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Отмеченное возрастание коэффициента Зеебека обусловлено, по всей видимости, тем, что модификация керамики слоистого кобальтита кальция оксидами кобальта приводит к созданию в ней фазовой неоднородности, в результате чего термо-ЭДС керамики возрастает за счет увеличения ее гетеросоставляющей.

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов были симбатны зависимостям коэффициента термо-ЭДС, при этом рост фактора мощности по сравнению со слоистым кобальтитом кальция наблюдался для керамики с добавкой 8 мас.% Co_2O_3 . Таким образом, наибольшими значениями фактора мощности обладал материал состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% } \text{Co}_2\text{O}_3$, для которого величина P составила $220 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ при 1050 К, что в 1,6 раза выше, чем для базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при той же температуре ($P_{1050} = 142 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$). Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что введение в керамику на основе кобальтита кальция 8 мас.% оксида кобальта (III) является перспективным методом улучшения термоэлектрических свойств.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / I.V. Matsukevich, A.I. Klyndyuk // Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 1, N1. P. 75–86.
2. Термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.5$) / И.В. Мацукевич [и др.] // Неорган. матер. 2016. Т. 52. №. 6. С. 644–650.
3. Клындюк, А.И. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln– La, Nd, Sm, Tb–Er) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
4. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (M – Ni–Zn, Mo, W, Pb, Bi) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. 2015. Т. 51. №. 9. С.1025–1031.
5. Delorme, F. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{–Co}_3\text{O}_4$ composites / F. Delorme, P. Diaz-Chao, E. Guilmeau, F. Giovannelli // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 8. P. 10038–10043.