

ФАЗОВО-НЕОДНОРОДНАЯ КЕРАМИКА НА БАЗЕ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, ПОЛУЧЕННАЯ ДВУХСТАДИЙНЫМ СПЕКАНИЕМ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ характеризуется высокими значениями удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, устойчив к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, и поэтому является перспективной основой для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов. Недостатком получаемой традиционным твердофазным методом керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является высокая пористость, что приводит к низкой механической прочности и удельной электропроводности. Эффективным способом получения высокоплотной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является использование горячего прессования или искрового плазменного спекания, однако эти методы требуют редкого и дорогостоящего оборудования. Альтернативой получения высокоплотной керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является двухстадийный метод спекания [1]. Перспективным способом улучшения функциональных (термоэлектрических) характеристик керамики на основе слоистого кобальтита является направленное создание в ней фазовой неоднородности.

В данной работе с целью разработки новых термоэлектрических материалов с улучшенными характеристиками на основе слоистого кобальтита кальция твердофазным методом с последующим двухстадийным спеканием синтезирована фазово-неоднородная керамика в системе оксид кальция – оксид кобальта и изучено влияние катионного состава на ее микроструктуру, электротранспортные и функциональные (термоэлектрические) свойства.

Образцы в системе $\text{Ca}_{2.4}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{CaCo}_{3.4}\text{O}_{9+\delta}$ получали твердофазным методом из CaCO_3 (ч.д.а.) Co_3O_4 (ч.) на воздухе при температуре 1173 К в течение 12 ч. Отпрессованные образцы спекали сначала в течение 11 ч при температуре 1473 К, а затем для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния фазового состава ее дополнительно отжигали на воздухе при 973 К в течение 8 ч, а затем при 1173 К в течение 64 ч.

По величине пористости (6–15%) синтезированная нами керамика мало отличалась от высокоплотной керамики, получаемой методами горячего прессования или искрового плазменного спекания. Вблизи комнатной температуры электропроводность керамики носила слабо выраженный металлический характер, который около 450–500 К изменялся на полупроводниковый. Значения кажущейся энергии активации электропроводности образцов в интервале температур 700–1100 К изменялись в пределах 0,086–0,136 эВ. Ввиду низкой пористости удельная электропроводность полученной двухстадийным спеканием керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ была значительно выше ($\sigma \sim 50\text{--}65$ См/см), чем для керамики, получаемой обычным твердофазным методом ($\sigma \sim 25\text{--}30$ См/см) [2]. Удельная электропроводность, коэффициент термо-ЭДС и, как следствие, фактор мощности керамики возрастали при увеличении содержания в ней кальция и уменьшались при увеличении содержания в керамике кобальта. Наибольшим значением фактора мощности характеризовалась фазово-неоднородная керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.4}\text{O}_{9+\delta}$ – 265 мкВт/(м·К²), при $T = 1100$ К, что на 20% выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, полученного двухстадийным спеканием ($P_{1100} = 218$ мкВт/(м·К²)) и более, чем в два с половиной раза превышал фактор мощности высокопористой керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\Pi = 45\%$), получаемой обычным твердофазным способом ($P_{1100} = 100$ мкВт/(м·К²)) [2].

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / Kang M.-G.[et al.] // Acta Mater. – 2014. – V. 73. – P. 251–258.
2. Клындюк, А.И. Синтез и свойства дизамещенных производных слоистого кобальтита кальция / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Физ. хим. стекла. – 2015. – Т. 41. – № 5. – С. 737–744.