

Е.А. Чицова, доц., канд. хим. наук;  
Р.С. Латыпов, студ.; И.Д. Сидорик, студ.;  
С.В. Шевченко, ст. преп., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / Cu, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / $\text{Cu}_2\text{O}$

Слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  является перспективной основой для создания *p*-ветвей термоэлектрических генераторов, в которых «потерянная» теплота преобразуется в электрическую энергию. Недостатком керамики на основе слоистого кобальтита кальция является их пониженная по сравнению с монокристаллами электропроводность, для повышения которой используют частичное замещение ионов кальция и кобальта в его структуре [1], применение специальных методов спекания, позволяющих получить более плотную керамику (спекание под давлением, искровое плазменное спекание и т.д.) [2, 3], а также направленное создание в керамике фазовой и химической неоднородности [2, 4]. Эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  является введение в нее микро- и наночастиц благородных металлов (Ag, Au) [4]. Данный подход представляется весьма продуктивным для разработки термоэлектрической керамики с улучшенными функциональными характеристиками, однако использование при ее синтезе благородных металлов и их соединений приводит к существенному удорожанию образующихся при этом материалов. В связи с этим интересным является выяснение возможности повышения электропроводности и, как следствие, термоэлектрических показателей керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  путем введения в нее частиц переходных металлов (и их оксидов), стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавки частиц меди и ее оксида в сочетании с двухстадийным спеканием на плотность, 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  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (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 3, 6, 9 мас. % Cu или  $\text{Cu}_2\text{O}$ . После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температурах 1173 ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  + 9 мол. %

$\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мол.%  $\text{Cu}$ ) в течение 24 ч; 1273 К ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мол.%  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 1373 К ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) или 1473 К ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [5] фазового состава керамики после спекания при температурах выше температуры перитектоидного распада (1199 К [5]) ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч.

На дифрактограммах композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мол.%  $\text{Cu}$  (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) наблюдались отчетливые рефлексы фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и слабовыраженные рефлексы примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате отжига образцов. Кажущаяся плотность керамики ( $\rho_{\text{каж}}$ ), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 2,99–4,14 г/см<sup>3</sup> (таблица), снижаясь при добавлении оксида меди и увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди.

Удельная электропроводность ( $\sigma$ ) всех образцов, измеренная на воздухе четырехконтактным методом перпендикулярно оси прессования была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования. Это связано с текстурированием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. С ростом плотности образцов удельная электропроводность, как правило, повышалась (таблица). Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% меди, спеченной при 1273 К. Снижение температуры спекания, рост содержания меди и добавление оксида меди приводило к снижению электропроводности как за счет снижения плотности образцов, так и за счет увеличения содержания в образцах низкопроводящих фаз. Энергия активации электропроводности, найденная из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , менялась в пределах 0,086–0,154 эВ и была заметно меньше для керамики, модифицированной частицами меди. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) во всем изученном интервале температур для всех образцов был положительным, т.е. изученные материалы являлись полупроводниками  $p$ -типа.

Наибольшее значение фактора мощности ( $P$ ), рассчитанного по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ , наблюдали для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3$  мас.%  $\text{Cu}$ , спеченного при 1273 К, в направлении, перпендикулярном оси прессования, он составил 335 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 1100 К, что в 3,4 раза превышает фактор мощности керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой обычным твердофазным способом ( $P_{1100} = 100$  мкВт/(м·К<sup>2</sup>)) [1], и несколько уступает таковому

для композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  +2 мас.% Cu, полученного методом горячего прессования [3].

**Таблица – Электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  + x мас.% Cu ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), спеченной при различных температурах (T)**

Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$	x	T, К	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{1100}$ , См/см	$E_A$ , эВ	$S_{1100}$ , мкВ/К	$P_{1100}$ , мкВт/(м·К <sup>2</sup> )
Cu	3	1173	3,03	45,6	0,094	179	146
	6		3,20	54,6	0,086	186	189
	9		3,39	52,7	0,103	175	161
	3	1273	3,81	82,2	0,098	202	335
	6		4,14	41,1	0,095	188	145
	9		3,86	53,1	0,096	175	163
$\text{Cu}_2\text{O}$	9	1173	3,31	18,9	0,102	–	–
	9	1273	3,30	41,1	0,122	198	161
	9	1373	3,63	36,2	0,154	196	140
	3	1473	3,67	38,9	0,102	–	–
	6		2,99	40,0	0,140	–	–
	9		3,01	38,9	0,111	164	104

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 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 – Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
- 2 Фазово-неоднородная термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция, полученная двухстадийным спеканием / А.И. Клындюк [и др.] // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46, № 6.– С. 605–614.
- 3 Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А.И. Клындюк [и др.] // Неорган. матер.– 2020.– Т. 56, № 11.– С. 1263–1270.
- 4 Fabrication and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  composites / Р.-Н. Xiang [et al.] // J. Alloys and Compd. – 2008.– Vol. 454.– P. 364–369.
- 5 Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.