

УДК 665.654+537.31/.32

Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук,
Р.С. Латыпов, студ.

А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук,
С.В. Шевченко, ст. преп., канд. хим. наук,
БГТУ, г. Минск

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА БАЗЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МЕДИ И ЕЕ ГЕМИОКСИДА

В связи с тем, что слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а также устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах, рассматривается как перспективная основа для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков, проблема поиска способов улучшения его термоэлектрических характеристик (фактора мощности, показателя термоэлектрической добротности) является актуальной. Функциональные характеристики этого сложного оксида могут быть улучшены использованием специальных «мягких» методик синтеза [1], частичным замещением ионов кальция или кобальта ионами других металлов [2], применением специальных методик спекания (спекание под давлением [3], в электрической дуге и т.д.), а также путем введения в керамику частиц металлов [4] или их оксидов. Интересным представляется изучение влияния сочетания введения частиц *d*-металлов и их оксидов с двухстадийной методикой спекания на термоэлектрические свойства образующихся композитов.

Целью настоящей работы являлась попытка повышения термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ за счет получения более плотных образцов спеканием в условиях перитектоидного распада, а также за счет введения в нее частиц металлической меди и ее гемииоксида (Cu_2O).

Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксида кобальта (II, III) и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов был синтезирован слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Затем к готовому кобальтиту кальция добавляли 3, 6, 9 мас. % порошка металлической меди или оксида меди (I). После помола и прессования образцы спекали на воздухе при

температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 К, 1373 К или 1473 К 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. Образцы, содержавшие 9 мас.% Cu, при температуре 1473 К получить не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

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. Изучение электротранспортных свойств (удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S)) проводили на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [2]. Величину фактора мощности (P) керамики вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

На дифрактограммах композитов Ca₃Co₄O_{9+ δ} + x мол.% Cu (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK α -излучение) наблюдались отчетливые рефлексы фазы Ca₃Co₄O_{9+ δ} и слабовыраженные рефлексы примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате окислительного отжига образцов. Кажущаяся плотность керамики ($\rho_{\text{каж}}$), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 2,99–4,52 г/см³, в целом, увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и температуры спекания (за исключением образцов, отожженных при 1473 К, для которых кажущаяся плотность была на уровне низкоплотной керамики, спеченной при 1173 К). Введение оксида меди в керамику не привело к снижению пористости образцов (кажущаяся плотность композиционной керамики с добавкой оксида меди (I) варьировалась в пределах 2,99–3,67 г/см³).

Удельная электропроводность композитов с добавкой металлической меди, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная перпендикулярно оси прессования (σ_{\perp}), была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования (σ_{\parallel}). Это связано с текстурированием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. Интересно, что для керамики, спеченной при 1373К, наоборот, электропроводность σ_{\parallel} оказалась выше, чем σ_{\perp} . Величина энергии активации электропроводности, найденная из линейных зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, для всех образцов была ниже в направлении,

перпендикулярном оси прессования. Это свидетельствует о том, что перенос заряда вдоль слоев $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ связан с меньшими энергетическими затруднениями, чем поперек этих слоев.

Наибольшие значения удельной электропроводности наблюдались для керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, спеченной при 1273 К ($\sigma_{\perp,1050} = 80,8 \text{ См/см}$), а наименьшие – для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, спеченной при 1273 К ($\sigma_{\perp,1050} = 9,26 \text{ См/см}$). Удельная электропроводность керамики, содержащей 9 мас.% оксида меди (I), при 1050 К варьировалась в пределах 18,4–39,1 См/см.

Коэффициент термо-ЭДС (S) во всем изученном интервале температур для всех образцов был положительным, т.е. изученные материалы являлись полупроводниками p -типа. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1050 К менялись в пределах 161–221 мкВ/К. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К, а наименьшее – для керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 9 \text{ мас.}\% \text{ Cu}_2\text{O}$, спеченной при 1473 К.

Наибольшее значение фактора мощности наблюдали для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, спеченного при 1273 К, в направлении, перпендикулярном оси прессования, он составил 323 мкВт/(м·К²) при 1050 К, что более чем в 3 раза превышает фактор мощности керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, получаемой обычным твердофазным способом, и несколько уступает таковому для композита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 2 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$, полученного методом горячего прессования [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мацукевич, И.В. Получение слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ растворными методами и его свойства / И.В. Мацукевич, А.И. Клындюк // Укр. хим. журнал. – 2013. – Т. 79. – Т 12. – С. 104–110.
2. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
3. Термоэлектрические свойства фазово-неодородной керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом горячего прессования / А.И. Клындюк [и др.] // Журн. прикл. хим.– 2020.– Т. 93, № 8.–С.1091–1097.
4. 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.
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.