

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

Существенным недостатком керамических (поликристаллических) материалов на основе слоистого кобальтита кальция является их пониженная (по сравнению с монокристаллами) электропроводность, что снижает значения таких функциональных характеристик этих материалов, как фактор мощности и показатель термоэлектрической добротности и ограничивает возможность практического использования оксидной термоэлектрической керамики. Для повышения электропроводности керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  используются различные подходы: частичное (в том числе совместное) замещение ионов кальция и кобальта в его структуре [1]; применение специальных методов спекания (спекание под давлением, плазменно-искровое спекание и т.д.), позволяющее получить текстурированную керамику с повышенной электропроводностью; создание в керамике фазовой и химической неоднородности с направленным распределением фаз и химических элементов по объему керамики [2]. По последним литературным данным, эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе слоистого кобальтита кальция является введение в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото) [3], что приводит к образованию композиционных материалов, обладающих более высокой электропроводностью, чем базовая однофазная керамика и, как следствие, улучшенными термоэлектрическими (функциональными) характеристиками. 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 слоистого кобальтита кальция 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 в сочетании с двухстадийным спеканием на плотность, электро-транспортные (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. После помола порошки прессовали в штабики размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1273 К в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [4] фазового состава керамики после спекания ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×2 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение)). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{каж}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ( $P_{\text{общ}}$ ) керамики вычисляли по формуле  $P_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\rho_{\text{рент}}$  – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца (за рентгенографическую плотность керамики принимали плотность чистого кобальтита кальция  $\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$ ). Электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Величину фактора мощности ( $P$ ) керамики вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

На дифрактограммах композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ Cu}$  ( $x = 3, 6, 9$ ), полученных двухстадийным спеканием 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 длительного окислительного отжига образцов после спекания в условиях перитектоидного распада.

Кажущаяся плотность керамики варьировалась в пределах 3,81–4,14  $\text{г/см}^3$ , увеличиваясь с ростом содержания в образцах меди. Подобное улучшение спекаемости наблюдалось при введении в керамику на основе слоистого кобальтита кальция оксидов меди и без использования двухстадийного спекания [5].

Как видно из рисунка, удельная электропроводность всех образцов, измеренная перпендикулярно оси прессования была на 10–15 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. Значения удельной электропроводности керамики, измеренной параллельно оси прессования были на уровне значений проводимости керамики на основе чистого кобальтита кальция, измеренной перпендикулярно оси прессования. С ростом содержания в образцах меди удельная электропроводность, в целом, повышалась, что, вероятно, связано с повышением плотности образцов (таблица). Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 6 мас.% меди, для которого пористость была минимальной. Энергия активации электропроводности, найденная из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , менялась в пределах 0,094–0,108 эВ и не зависела от направления, в котором проводились измерения электропроводности. При 1100 К коэффициент термо-ЭДС практически линейно рос с увеличением содержания в керамике меди.

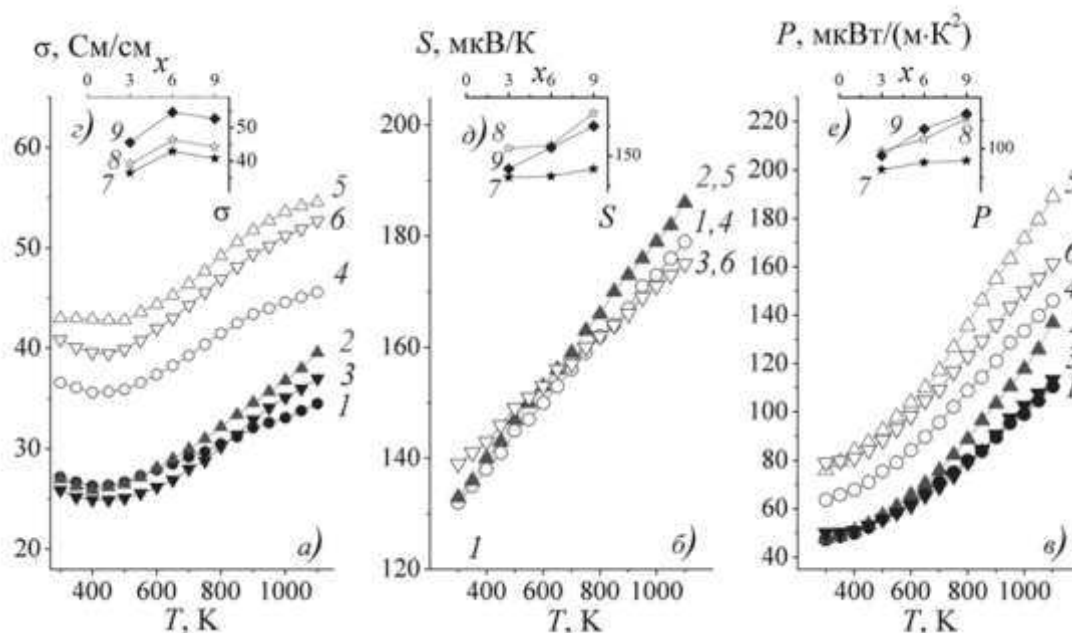


Рисунок 1 – Температурные (а–в) и концентрационные (z–e) зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) (а, z), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (б, d) и фактора мощности ( $P$ ) (в, e) спеченной керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас.% Cu:  $x = 3$  (1, 4), 6 (2, 5) и 9 (3, 6) в направлении параллельно (1–3) и перпендикулярно (4–6) оси прессования при температурах 300 К (7), 700 К (8) и 1100 К (9)

Таблица 1 – Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ), пористости (П), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_A$ ), удельной электропроводности, измеренной параллельно ( $\sigma_{1100\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\sigma_{1100\perp}$ ) оси прессования, коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1100}$ ) и фактора мощности ( $P_{1100}$ ) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мас.}\% \text{ Cu}$

$x$	$\rho_{\text{каж}},$ г/см <sup>3</sup>	П, %	$E_A,$ эВ	$\sigma_{1100\parallel},$ См/см	$\sigma_{1100\perp},$ См/см	$S_{1100},$ мкВ/К	$P_{1100\parallel},$ мкВт/(м·К <sup>2</sup> )	$P_{1100\perp},$ мкВт/(м·К <sup>2</sup> )
3	3,81	19	0,094	34,5	45,8	179	111	146
6	4,14	11	0,108	39,9	54,5	186	137	189
9	4,11	12	0,103	37,0	52,9	175	113	162

Наибольшее значение фактора мощности наблюдали для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 6 \text{ мас.}\% \text{ Cu}$  в направлении перпендикулярном оси прессования и составил 189 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 1100 К, что в 1,9 раза превышает фактор мощности керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , получаемой обычным твердофазным способом ( $P_{1100} = 100 \text{ мкВт/(м·К}^2\text{)}$ ) [1, 2].

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  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$  ( $M - \text{Ti-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$ ) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1025–1031.
2. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1117–1123.
3. Kahraman, F. Enhancement of mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  by Ag addition / F. Kahraman [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2015.– Vol. 35.– P. 3835–3841.
4. 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.
5. Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов тяжелых и переходных металлов / Е.А. Чижова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика.– 2019.– №9.– С. 13–17.