

УДК 665.654 + 536.413

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ  
ВЫСОКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА ПРИ ПОМОЩИ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОГЕНЕРАТОРОВ****THERMOELECTRIC COMPOSITES FOR RECOVERY OF HIGH POTENTIAL  
HEAT USING HIGH TEMPERATURE THERMOELECTRIC GENERATORS****Е. А. Чижова, Р. С. Латыпов, С. В. Шевченко****E. A. Chizhova, R. S. Latypov, S. V. Shevchenko**

*УО «Белорусский государственный технологический университет»  
г. Минск, Республика Беларусь  
chizhova@belstu.by*

*Belarusian State Technological University  
Minsk, Republic of Belarus*

Получена керамика на основе слоистого кобальтита кальция, содержащая 3, 6 и 9 мас.% частиц металлической меди, спеченная двухстадийным методом при различных температурах. Изучено влияние состава и температуры спекания керамики на ее плотность, электрофизические и термоэлектрические свойства. Установлено, что введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция 3 мас.% частиц металлической меди в сочетании с двухстадийным спеканием при 1273 К позволяет получить материалы с улучшенными термоэлектрическими характеристиками.

Ceramics based on layered calcium cobaltite containing 3, 6 and 9 wt.% of metallic copper particles, sintered using two-stage method at different temperatures, have been obtained. The influence of the composition and sintering temperature of ceramics on its density, electrophysical and thermoelectric properties has been studied. It has been established that the introduction of 3 wt% of metallic copper particles into ceramics based on layered calcium cobaltite in combination with two-stage sintering at 1273 K makes it possible to obtain materials with improved thermoelectric characteristics.

*Ключевые слова:* оксидные термоэлектрики, кобальтит кальция, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности

*Keywords:* oxide thermoelectrics, calcium cobaltite, electrical conductivity, thermo-EMF, power factor

Работа промышленных предприятий и автотранспорта сопровождается выделением значительного количества тепла, которое может быть эффективно и непосредственно преобразовано в электрическую энергию при помощи термоэлектродгенераторов (ТЭГ), что открывает доступ к дополнительному альтернативному источнику энергии, а также позволяет решить проблему «теплового загрязнения» окружающей среды. Для создания ТЭГ необходимы термоэлектрики – материалы, характеризующиеся одновременно высокой электропроводностью и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1]. Традиционными термоэлектрическими материалами являются халькогениды тяжелых металлов [2], которые обладают высокой термоэлектрической добротностью, однако содержат токсичные и дорогостоящие компоненты, а также неустойчивы к окислению атмосферным кислородом, что ограничивает их использование при высокотемпературной термоэлектроконверсии. Указанных недостатков лишены оксидные термоэлектрики, наиболее перспективными среди которых в последнее время являются слоистые кобальтиты натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и висмута–кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_x$ . Перспективной основой для разработки *p*-ветвей термоэлектродгенераторов, функционирующих при повышенных температурах, является слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Функциональные (термоэлектрические) характеристики керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ниже, чем у монокристаллов, но могут быть улучшены при частичном замещении в нем катионами редкоземельными элементами или висмутом или кобальта переходными или тяжелыми элементами, созданием фазовой или химической неоднородности. Фазовая неоднородность в керамике на основе слоистого кобальтита кальция может быть создана путем отжига керамики при температурах, превышающих

температуру перитектоидного разложения фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (на воздухе  $T_{\text{п}} = 1199 \text{ K}$  [3]), варьированием катионной стехиометрии исходной шихты так, чтобы состав керамики выходил за пределы области гомогенности  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а также введением в материал на стадии синтеза или спекания второй фазы – простых или сложных оксидов металлов либо частиц благородных металлов. Например, введение в керамику высокопроводящей фазы Ag позволяет значительно повысить величину удельной электропроводности образующихся при этом композитов и, как следствие, улучшить их термоэлектрические характеристики (фактор мощности ( $P$ ), показатель термоэлектрической добротности ( $ZT$ )). Так, по данным [4], величина фактора мощности композита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/7.5 \text{ об.}\% \text{ Ag}$  при температуре 1000 K составляет  $0,47 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$ , что на 40% выше, чем для керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  без добавки серебра. Однако данный подход приводит к существенному удорожанию образующейся при этом керамики. В связи с этим интересным является выяснение возможности улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем введения в нее частиц переходных металлов, стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

В данной работе с целью разработки термоэлектрических материалов на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками получена и исследована композиционная керамика, модифицированная частицами металлической меди, полученная с помощью двухстадийного спекания.

Исходный кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  получали методом твердофазных реакций из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а.), которые смешивали при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 30 мин, добавка – этанол, материал размольного стакана и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки диаметром 25 мм и высотой 2–3 мм и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1173 K на алундовых подложках. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, подвергали повторному помолу при помощи мельницы, добавляли 3, 6 или 9 мас.% порошкообразной меди. После повторного помола и прессования образцы спекали на воздухе при температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 K, 1373 K или 1473 K в течение 6 ч. Поскольку при 1199 K слоистый кобальтит кальция перитектоидно распадается [3], для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [3] фазового состава керамики после спекания при температурах 1273 K, 1373 K, 1473 K, ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 K в течение 71 ч. Образцы, содержавшие 9 мас.% Cu при температуре 1473 K исследовать не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

Идентификацию образцов и определение параметров кристаллической структуры основной фазы –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность керамики ( $\rho_{\text{каж}}$ ) находили по массе и геометрическим размерам образцов. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2 \text{ мм}$ . Электропроводность ( $\sigma$ ) спеченной керамики измеряли на постоянном токе ( $I \approx 50 \text{ мА}$ ) 4-х контактным методом на воздухе в интервале температур 300–1100 K. Измерения проводили в направлениях параллельном и перпендикулярном оси прессования. Коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) керамики определяли относительно серебра на воздухе в интервале температур 300–1100 K. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 K в течение 15 мин. Значения кажущейся энергии активации электропроводности образцов ( $E_A$ ) рассчитывали из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(T)$ , а величину фактора мощности ( $P$ ) керамики вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

На дифрактограммах композитов  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x \text{ мол.}\% \text{ Cu}$  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 окислительного отжига образцов.

Как видно из результатов исследования, представленных в таблице, кажущаяся плотность керамики варьировалась в пределах  $3,03\text{--}4,52 \text{ г}/\text{см}^3$ , увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и, в целом, температуры спекания. При этом максимальная плотность наблюдалась для образцов, спеченных при 1373 K.

Таблица

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

$x$	$T, \text{ K}$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г}/\text{см}^3$	$\sigma_{1100\perp}, \text{ См}/\text{см}$	$\sigma_{1100\parallel}, \text{ См}/\text{см}$	$E_{A\perp}, \text{ эВ}$	$E_{A\parallel}, \text{ эВ}$	$S_{1100}, \text{ мкВ}/\text{K}$	$P_{1100\perp}, \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$
3	1173	3,03	45,6	34,5	0,094	0,123	179	146
6		3,20	54,6	39,6	0,086	0,108	186	189
9		3,39	52,7	37,0	0,103	0,106	175	161
3	1273	3,81	82,2	73,0	0,098	0,114	202	335

$x$	$T, K$	$\rho_{\text{каз}}, \text{Г/см}^3$	$\sigma_{1100\perp}, \text{См/см}$	$\sigma_{1100\parallel}, \text{См/см}$	$E_{A\perp}, \text{эВ}$	$E_{A\parallel}, \text{эВ}$	$S_{1100}, \text{мкВ/К}$	$P_{1100\perp}, \text{мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$
6		4,14	41,1	35,8	0,095	0,108	188	145
9		4,26	53,1	55,3	0,096	0,111	175	163
3	1373	4,33	12,2	17,7	0,159	0,204	219	58,5
6		4,46	16,7	16,8	0,308	0,304	202	49,8
9		4,52	12,0	11,0	0,334	0,362	170	34,7
3	1473	3,48	55,1	44,1	0,145	0,204	200	220
6		3,51	62,2	62,2	0,106	0,107	197	241

Удельная электропроводность всех полученных образцов при температурах выше 500 К носила полупроводниковый характер (с ростом температуры увеличивалась) (рисунок). Проводимость образцов, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная перпендикулярно оси прессования была на 5 – 15 См/см выше, чем проводимость, измеренная в направлении, параллельном оси прессования (таблица, рисунок).

С ростом температуры спекания наблюдалось уменьшение разницы в удельной электропроводности, измеренной в различных направлениях, вплоть до ее обращения для образцов, отожженных при 1373 К. При этом, как видно из рисунка, с ростом содержания меди в образцах степень анизотропии уменьшается и для образцов, содержащих 9 мас.% меди удельная электропроводность практически не зависит от направления измерения.

Удельная электропроводность, как правило, повышалась с ростом плотности образцов (таблица). Наибольшие значения проводимости наблюдали для образцов, отожженных при 1273 К. Энергия активации электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, найденная из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , менялась в пределах 0,086 – 0,362 эВ и была наименьшей для керамики, спеченной при температуре 1273 К. Энергия активации проводимости, измеренной перпендикулярно оси прессования, была ниже таковой для измеренной в направлении, параллельном оси прессования что говорит о том, что электроперенос перпендикулярно слоям в кобальтите кальция сопряжен с большими сложностями, чем вдоль них.

Значения коэффициента термо-ЭДС во всем изученном интервале температур были положительными, т.е. полученные композиты, как и исходный слоистый кобальтит кальция, были полупроводниками  $p$ -типа. Значения коэффициента Зеебека при 1100 К менялись в пределах 170 – 219 мкВ/К, увеличиваясь с ростом температуры спекания и уменьшаясь с увеличением содержания меди в образцах. Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС была возрастающей и практически линейной (рисунок). Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при

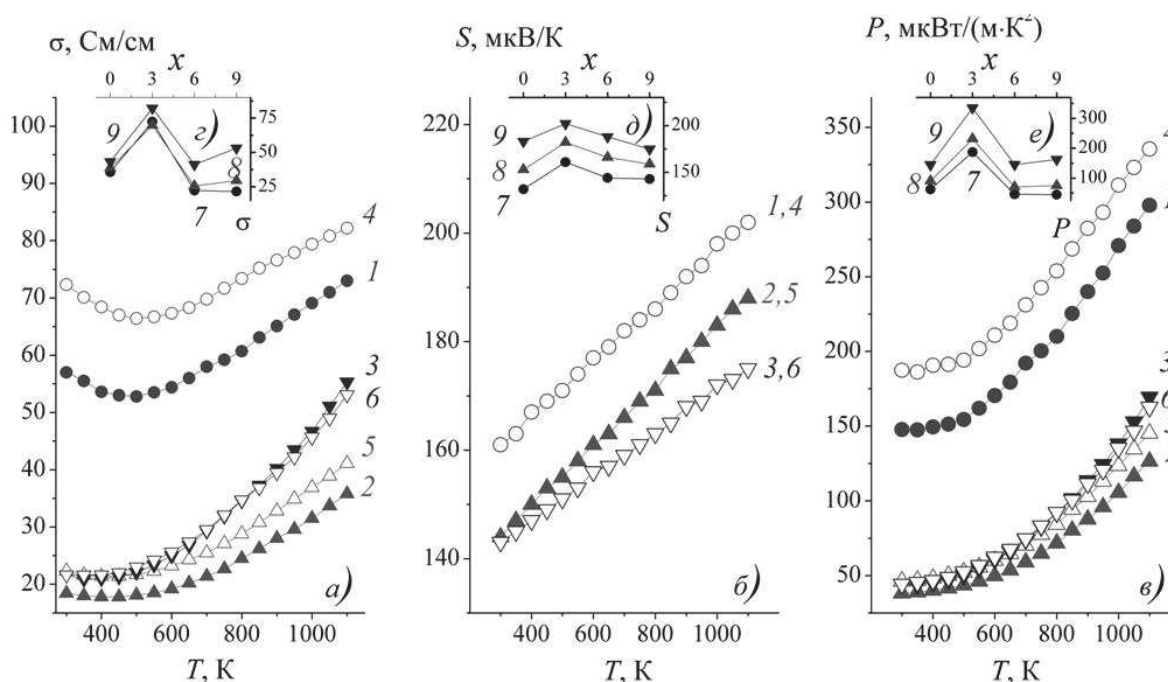


Рис. – Температурные (а–в) и концентрационные (з–е) зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) (а, з), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (б, д) и фактора мощности ( $P$ ) (в, е) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$  мас.% Cu, спеченной при 1273 К:  $x = 3$  (1, 4), 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)

температуре 1373 К.

С ростом температуры фактор мощности ( $P$ ) образцов менялся симбатно удельной электропроводности. Наибольшее значение фактора мощности наблюдали для керамики, содержащей 3 мас.% меди и отожженной при 1273 К, что связано с наибольшими значениями удельной электропроводности данного композита. При 1100 К он составил 335 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что в 3,4 раза выше фактора мощности немодифицированного Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>, получаемого обычным твердофазным способом ( $P_{1100} = 100$  мкВт/(м·К<sup>2</sup>)), и несколько уступает таковому для композита Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>+2 мас.% Cu, полученного методом горячего прессования ( $P_{1100} = 521$  мкВт/(м·К<sup>2</sup>)) [5]. Однако, учитывая, что обсуждаемая методика получения композитов не связана с использованием дорогостоящего оборудования, данный способ модификации керамики можно считать перспективным.

Таким образом, полученные нами результаты указывают на возможность значительного улучшения термоэлектрических характеристик керамики на основе Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> путем модифицирования ее частицами меди с последующим двухстадийным спеканием. Полученные композиты можно рассматривать в качестве материалов, перспективных для изготовления  $p$ -ветвей термоэлектрических генераторов, функционирующих при повышенных температурах, что позволит разработать на основе этих материалов новые термоэлектрические устройства, способные с повышенной эффективностью преобразовывать тепловую энергию в электрическую.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе, А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. / А. Ф. Иоффе. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 188 с.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics / ed. By D.M. Rowe. – CRC Press, Boca raton, FL, 1995. – 701 p.
3. Woermann, E. Phase Equilibria in the sistem CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem.– 1970.– V. 32.– P. 1455–1459.
4. Xiang, P.–H. Fabrication and Thermoelectric Properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Ag Composites / P.–H. Xiang, Y. Kinemuchi, H. Kaga, K. Watari // J. Alloys Compd.– 2008.– V. 454, № 1–2.– P. 364–369.
5. 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.