

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ ВИСМУТА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Высокотемпературные термоэлектрические генераторы (ТЭГ) – устройства, которые благодаря явлению термоэлектричества позволяют преобразовывать в электрическую энергию высокопотенциальное тепло, выделяемое предприятиями и автотранспортом. Перспективными термоэлектриками являются материалы на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [1], однако свойства керамических материалов уступают таковым для монокристаллов. Ввиду этого исследуются различные подходы для улучшения свойств керамических материалов, наибольший интерес среди которых вызывают создание в керамике фазовой неоднородности и применение специальных методик спекания (двухстадийное спекание, горячее прессование и др.). Создание фазовой неоднородности возможно путем введения в керамику частиц другой фазы, присутствие которой позволяет снизить пористость керамики и увеличить её коэффициент термо-ЭДС. В данной работе исследовалось влияние модификации $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ частицами Bi в сочетании с применением методик одно- и двухстадийного спекания.

Получение образцов, исследование их свойств и расчет параметров проводили методами, описанными в работах [2,3], а количество модификатора составило 3 мас. %. Значения кажущейся плотности керамики изменялись в интервале $2,58\text{--}3,91\text{ г/см}^3$, с максимумом для образца, спекенного по двухстадийной методике при 1000°C . Значения общей пористости изменялись в интервале 19–47 %, открытой 5–40 %, закрытой 7–14 % (таблица). Температурные зависимости удельной электропроводности образцов в интервале температур 300–500 К носили металлический характер, который вблизи 500 К изменялся на полупроводниковый. Для всех образцов значения удельной электропроводности были выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, а максимальное значение отвечало образцу, спекённому при 1000°C (таблица). Значения коэффициента термо-ЭДС были положительны во всем интервале температур, что говорит о том, что носителями заряда являются «дырки», росли с ростом температуры и практически не изменялись при модификации $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ висмутом и изменении термической предыстории образцов. Рассчитанные значения фактора мощности для модифицированной висмутом керамики были в 1,8–4,6 раза выше, чем для базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Результат расчетов подвижности и концентрации носителей заряда показывает, что рост проводимости связан с ростом их подвижности, в то время как их концентрация остается практически неизменной.

Таблица – Свойства термоэлектрической керамики с различной термической предысторией

$T_{\text{спекания}},$ $^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{т}},$ г/см^3	$\rho_{\text{к}},$ г/см^3	$P_{\text{общ}},$ %	$P_{\text{откр}},$ %	$P_{\text{закр}},$ %	$\sigma_{1100},$ См/см	$S_{1100},$ мкВ/К	$P_{1100},$ $\text{мкВт/м}^2\text{К}^2$	$\mu_{1100},$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$p_{1100}\cdot 10^{19},$ см^{-3}
900	4,83	2,58	47	40	7	28,7	196	110	1,9	9,6
1000		3,91	19	5	14	72,3	198	284	4,8	9,4
1100		3,74	23	12	11	61,9	188	220	4,0	9,8
1200		3,42	29	18	11	53,4	191	195	3,3	10,2

ЛИТЕРАТУРА

1. Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics / D. Kenfaui [et al.] // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 490, № 1-2. – P. 472–479.
2. Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной методом двухстадийного спекания / А.И. Клындюк [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 2. – С. 248–256.
3. Weighted Mobility / G. J. Snyder [et al.] // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32, № 25. – P. 2001537.