

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВИСМУТОМ

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является перспективным термоэлектрическим материалом, однако свойства керамических материалов на основе слоистого кобальтита кальция уступают таковым для монокристаллов. Ввиду этого применяются различные подходы по улучшению этих свойств, а именно:

- а) частичное замещение Са и/или Со в структуре;
- б) применение «мягких» методов синтеза;
- в) применение специальных методик спекания;
- г) создание в керамике фазовой неоднородности.

В данной работе исследуется возможность улучшения свойств керамических материалов на основе слоистого кобальтита кальция с помощью применения «мягкого» метода синтеза, создание фазовой неоднородности путем модификации частицами Вi, а также применения методики двухстадийного спекания.

В качестве «мягкого» метода синтеза выступал полимерный метод, описанный в работе [1], с помощью которого получали порошок слоистого кобальтита кальция. К полученному порошку добавляли частицы Вi в количестве 3 мас. %, после чего спекали при помощи двухстадийной методики в 3-х режимах, с температурами первой стадии 1273, 1373 и 1473 К, а температура второй стадии во всех режимах составила 1173 К. Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Значения кажущейся плотности ρ_k , пористости Π , удельной электропроводности σ , коэффициента термо-ЭДС S и фактора мощности P спеченной керамики определяли по методикам, описанным в работе [2], а взвешенную подвижность μ и концентрацию носителей заряда p рассчитывали по формулам, описанным в работе [3].

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие основной фазы слоистого кобальтита кальция во всех образцах, пики которой обозначены на рис. 1 индексами Миллера. Также были установлено присутствие в образцах примесных фаз, а именно $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, Co_3O_4 , Bi_2O_3 . Присутствие в образцах фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 объясняется их образованием при перитектоидном распаде фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при темпе-

ратуре 1173 К. Значения кажущейся плотности изменялись в интервале 3.03–3.65 г/см³, а значения пористости – в интервале 24–31 %. Максимальное значение плотности и минимальное пористости отвечали образцу, спеченному при 1273 К.

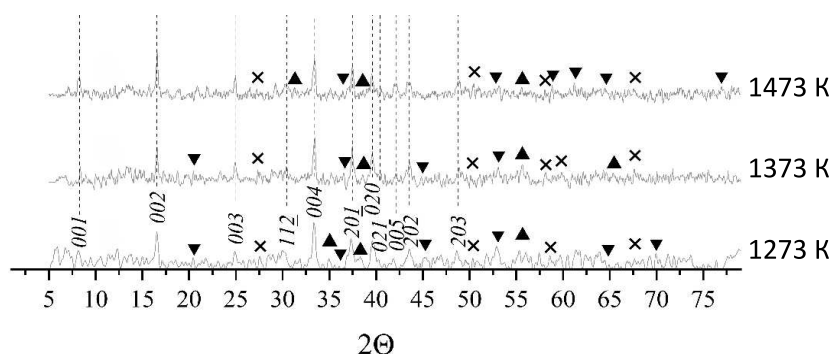


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов композиционной керамики
 ∇ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, $\blacktriangle$ – Co_3O_4 , $\square$ – Bi_2O_3

Температурные зависимости образцов, спеченных при 1373 и 1473 К носили полупроводниковый характер, а для образца, спеченного при 1273 К, вблизи комнатной температуры наблюдался металлический характер проводимости, который вблизи 500 К изменялся на полупроводниковый (рис. 2а). Максимальное значение удельной электропроводности отвечало образцу, спеченному при 1273 К, и было в ~3,6 раза выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция.

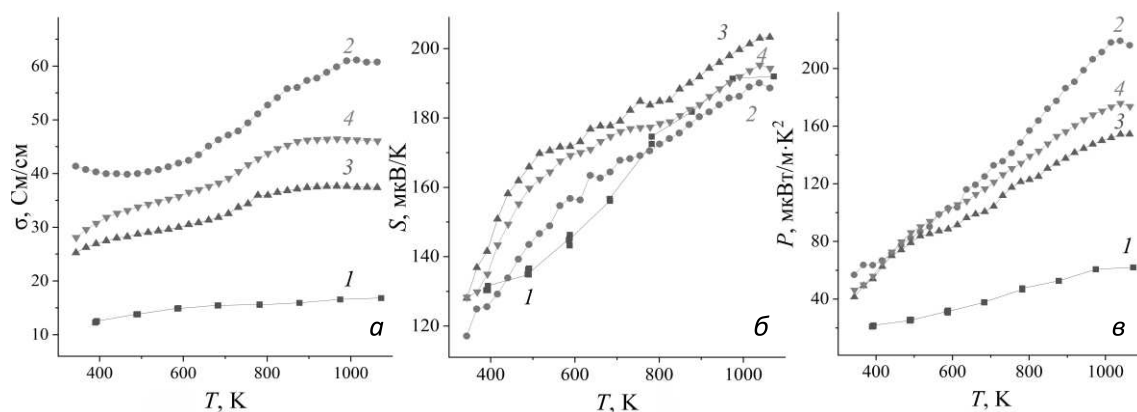


Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/3$ мас. % Bi, спеченных при 1273 (2), 1373 (3) и 1473 (4) К

Значения коэффициента термо-ЭДС всех образцов были положительными, что свидетельствует о «дырках» как основных носителях заряда (рис. 2б). Сами значения росли при увеличении температуры и были близки к таковым для базового слоистого кобальтита кальция. Значения фактора мощности для всех образцов композиционной

керамики были выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, а максимальное значение было в $\sim 3,5$ раза выше, чем для базовой фазы (рис. 2в).

Согласно расчетам концентрация носителей заряда в образцах композиционной керамики после модификации Vi практически не изменялась, а взвешенная подвижность возрастала, что и обусловило повышение термоэлектрических характеристик (рис. 3).

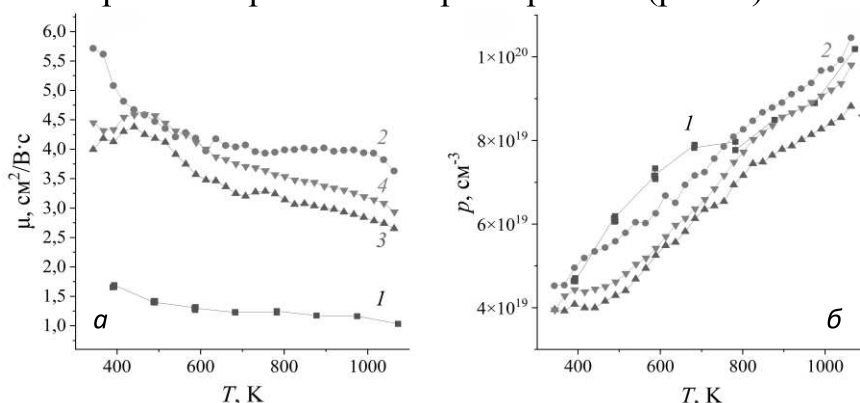


Рисунок 3 – Температурные зависимости взвешенной подвижности (а) и концентрации носителей заряда (б) базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и образцов композиционной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/3$ мас. % Vi , спеченных при 1000 (2), 1100 (3) и 1200 (4) °C

В результате выполнения работы с применением полимерного метода синтеза и двухстадийной методики спекания были получены керамические композиционные термоэлектрические материалы на основе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами Vi , с улучшенными характеристиками, которые является перспективными для применения в составе эффективных термоэлектрических преобразователей высокопотенциального тепла в электроэнергию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мацукевич И.В., Клындюк А.И. 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 // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 12. – С. 104–110.
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. Латыпов Р.С., Тарайковский М.А. Термоэлектрическая керамика на базе слоистого кобальтита кальция, модифицированного марганцем // Инновационные материалы и технологии 2024: мат. докл. межд. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 31 марта – 04 апреля 2024 г. / БГТУ. – Минск, БГТУ, 2024. – С. 61–64.