

РЕФЕРАТ

Отчет 37 с., 23 рис., 5 табл., 30 источн.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СЛОИСТЫЙ КОБАЛЬТИТ КАЛЬЦИЯ, КОМПОЗИТ, МАРГАНЕЦ, ЦИНК

Объектом исследования являются композиционные термоэлектрические материалы на основе слоистого кобальтита кальция.

Цель работы – разработка на основе слоистого кобальтита кальция новых композиционных термоэлектрических материалов, пригодных для использования в качестве *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрических модулей и исследование влияния природы вводимой добавки на электротранспортные и тепловые свойства получаемых материалов.

Методы исследования – рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия поглощения, электронная микроскопия, 4-х контактный метод измерения электропроводности на постоянном токе, измерение термо-ЭДС, дилатометрия.

В результате выполнения работы впервые с применением методик одно- и двухстадийного спекания получена композиционная керамика на основе слоистого кобальтита кальция, модифицированного частицами марганца и цинка в количестве 3 мас. %, изучен её фазовый состав, микроструктура, тепловые и функциональные характеристики.

Установлено, что введение частиц марганца и цинка в количестве 3 мас. % в сочетании с методикой двухстадийного спекания, с температурой первой стадии 1200 °C позволяет получить композиционную керамику на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками. Полученные материалы характеризуется повышенными значениями плотности (3,7 и 4,2 г/см³ для добавки марганца и цинка соответственно), удельной электропроводности (~ в 2,6 и 3,8 раза выше, чем для базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) и фактора мощности (~ в 3 и 2,3 раза выше, чем для базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$).

Полученную композиционную керамику с улучшенными термоэлектрическими характеристиками можно рассматривать как перспективный материал *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрических генераторов, предназначенных для эффективной термоэлектроконверсии.

ВВЕДЕНИЕ

Современный мир трудно представить без электроэнергии, потребление которой ежегодно растет [1]. В это же время запасы ископаемого топлива сокращаются высокими темпами, что стало поводом поиска альтернативных источников энергии. Одним из таких источников является тепло, выделяемое при работе предприятий и автотранспорта, которое можно преобразовывать в электроэнергию благодаря явлению термоэлектричества. Данное явление лежит в основе работы термоэлектрических модулей (ТЭМ), основных элементов термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Для их создания необходимы специальные материалы, к которым предъявляют требования высоких значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также низкой теплопроводности.

Классическими термоэлектрическими материалами являются теллуриды свинца и висмута, а также твердые растворы на их основе. Данные материалы обладают высокими значениями термоэлектрических характеристик, но содержат токсичные и дорогостоящие элементы, а также обладают низкой устойчивостью при высоких температурах. Указанных недостатков лишены оксидные материалы, особый интерес среди которых вызывает слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Он обладает высокими значениями термоэлектрических характеристик, однако эти характеристики для керамики уступают таковым для монокристалла. Таким образом возникает необходимость улучшения термоэлектрических характеристик керамических материалов на основе слоистого кобальтита кальция.

Основными подходами по улучшению термоэлектрических характеристик являются:

- 1) частичное замещение Ca и/или Co в структуре керамики на основе слоистого кобальтита кальция;
- 2) применение «мягких» методов синтеза слоистого кобальтита кальция;
- 3) применение специальных методик спекания;
- 4) создание в керамике фазовой неоднородности.

Создание фазовой неоднородности возможно как выходом за область гомогенности слоистого кобальтита кальция, так и непосредственным введением частиц другой фазы. В качестве модификаторов рассматривают различные материалы: оксиды (Bi_2O_3 , In_2O_3), полупроводники (SiC , B_4C), другие термоэлектрики ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$, Na_xCoO_2), металлы (Ag , Co).

В настоящей работе рассматривается возможность получения термоэлектрических материалов на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками путем введения частиц марганца и цинка в сочетании с методикой двухстадийного спекания.