

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ С РАЗЛИЧНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ**

Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) является перспективным термоэлектрическим материалом *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, однако его характеристики для керамики уступают таковым для монокристалла. С целью улучшения свойств керамических материалов ведутся исследования различных подходов, среди которых создание в керамике фазовой неоднородности является особенно привлекательным [1–2]. В данной работе изучается влияние сочетания различных подходов по улучшению свойств керамических материалов на основе слоистого кобальтита кальция, включающих применение «мягкого» метода синтеза, создания фазовой неоднородности, а также применения методики двухстадийного спекания.

Исходный порошок слоистого кобальтита кальция получали с применением твердофазного и полимерного методов синтеза. В первом методе источниками металлов являлись порошки CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.), а во втором – растворы нитратов Ca и Co с добавлением раствора лимонной кислоты и этиленгликоля (ч.д.а.). К полученным порошкам добавляли частицы Вi в количестве 3 мас.%, после чего смеси подвергали помолу и прессовали в бруски. Спекание проводили в два этапа: на первом этапе проводили эффективное спекание при температурах 1000/1100/1200 °С в течение 6 ч, а на втором – восстановление ожидаемого фазового состава при 900 °С в течение 72 ч. Также часть образцов, полученных твердофазным методом, спекали по классической методике при 900 °С в течение 24 ч.

Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа. Значения удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) измеряли на воздухе в интервале температур 300–1050 К по методике, описанной в работе [2], после чего на основании экспериментальных данных по формуле (1) рассчитывали величину фактора мощности (P) керамики:

$$P = S^2 \sigma. \quad (1)$$

Также с использованием экспериментальных данных по формулам (2) и (3) вычисляли значения взвешенной подвижности носителей заряда (μ) [3] и их концентрации (p) в образцах:

$$\mu = 331 \cdot \left[\frac{\exp \left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2 \right]}{1 + \exp \left[-5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp \left[5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} \right] \quad (2)$$

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой в образцах является слоистый кобальтит кальция, из чего можно сделать вывод, что выбранные подходы позволяют получить керамику требуемого состава (рисунок 1). Также было установлено присутствие в образцах примесных фаз, таких как $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и Co_3O_4 , являющихся продуктами перитектоидного распада фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а также фазы Vi_2O_3 , являющейся продуктом окисления частиц металлического Vi.

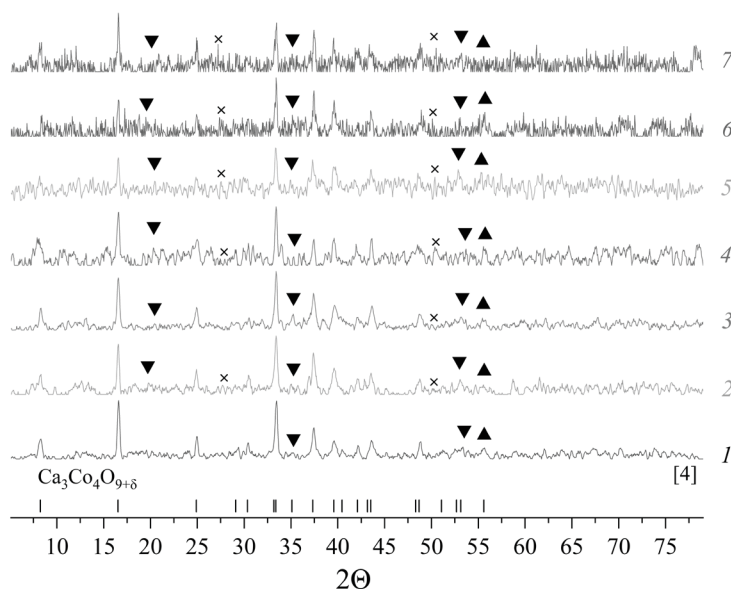


Рис 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция, полученные твердофазным (1–4) и полимерным (5–7) методами, с температурами спекания 900 °C (1), 1000 °C (2, 5), 1100 °C (3, 6), 1200 °C (4, 7)

▼ – $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, ▲ – Co_3O_4 , × – Vi_2O_3

Температурные зависимости удельной электропроводности образцов композиционной керамики, полученных твердофазным методом совместно с методикой двухстадийного спекания, в интервале температур близких к комнатной, имели металлический характер, который вблизи температуры Дебая ($T = 573$ К [5]) изменялся на полупроводниковый (рисунок 2 а). Аналогичную смену характера

проводимости наблюдали также для образцов, полученных полимерным методом при температурах спекания 1100 и 1200 °С. Для остальных образцов температурные зависимости удельной электропроводности имели полупроводниковый характер во всем температурном интервале.

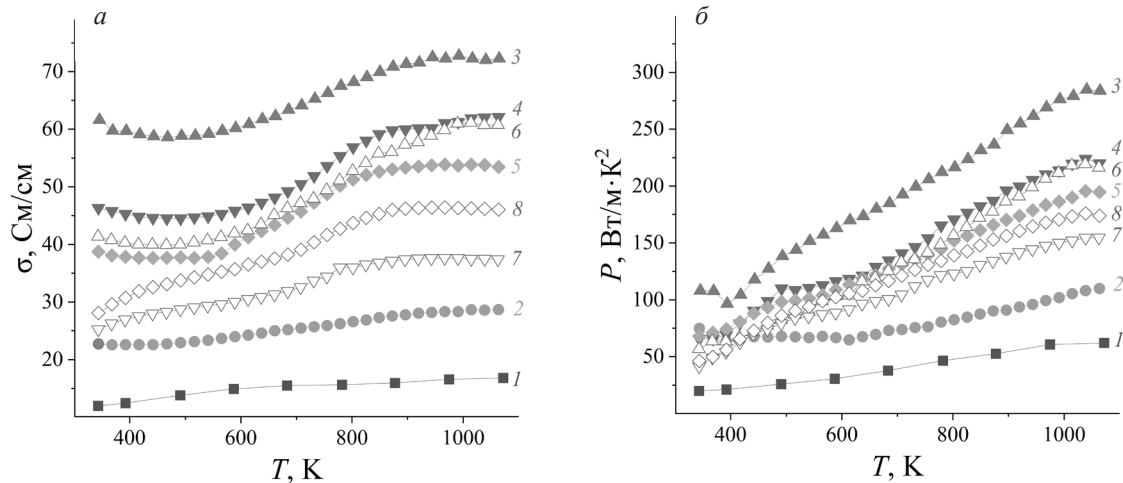


Рис 2. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и фактора мощности (б) базовой керамики слоистого кобальтита кальция (1) и образцов композиционной керамики, полученных твердофазным (2–5) и полимерным (6–8) методами, с температурами спекания 900 °С (2), 1000 °С (3, 6), 1100 °С (4, 7), 1200 °С (5, 8)

Коэффициент термо-ЭДС во всем температурном интервале для всех образцов был положительным, что свидетельствует о «дырках» как основных носителях заряда, а его значения росли с ростом температуры, однако значения коэффициента между образцами практически не изменялись. Расчет значений фактора мощности показал, что для всех образцов композиционной керамики данный параметр выше, чем для базовой керамики слоистого кобальтита кальция. Максимальные значения для твердофазного и полимерного методов достигнуты для образцов, спеченных при 1000 °С. Значения фактора мощности образца, полученного твердофазным методом, было в ~4,6 раза выше, чем для базовой керамики слоистого кобальтита кальция, а для образца, полученного полимерным методом – в ~3,5 раза.

Расчет подвижности и концентрации носителей заряда показал, что улучшение параметров композиционной керамики может быть связано с ростом подвижности носителей, в то время как их концентрация остается практически неизменной.

Наилучшие результаты проведенной работы представлены в таблице 1, где также представлены данные по модификации слоистого

кобальтита кальция другими металлами. Из них видно, что характеристики материалов, полученных в данной работе, сопоставимы или превосходят результаты, полученные при модификации слоистого кобальтита кальция частицами Co, Ni и Fe.

Таблица 1 – Сравнение характеристик образцов термоэлектрической керамики на основе слоистого кобальтита кальция

Me	Метод получения	σ , См/см	S , мкВ/К	P , мкВт/м·К ²
-	Твердофазный	17	192	62
Cu [2]		82	202	335
Bi		72	198	284
	Полимерный	61	189	216
Co [1]		58	162	152
Ni [1]		60	193	220
Fe [1]		30	190	110

Таким образом, в результате выполнения работы, с помощью сочетания различных подходов, были получены образцы композиционной керамики на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками, перспективные для применения в качестве p -ветвей высокотемпературных термоэлектрических генераторов, предназначенных для эффективного преобразования тепла в электроэнергию.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ-МО РБ (проект X24MB-012)

ЛИТЕРАТУРА

1. Prospects for electrical performance tuning in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ materials by metallic Fe and Ni particles additions / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 980.
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. – С. 248–256.
3. Weighted mobility / G. Jeffrey Snyder [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – P. 2001537.
4. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / A.C. Masset [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 62. – P. 166–175.
5. Enhancing the thermoelectric performance of calcium cobaltite ceramics by tuning composition and processing / Jincheng Yu [et al.] // ACS Appl. Mater. & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – P. 47634–47646.