

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА БАЗЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ВИСМУТА

Высокотемпературные термоэлектродгенераторы позволяют преобразовывать в электрическую энергию высокопотенциальное тепло, выделяемое предприятиями и автотранспортом, но для их создания необходимы специальные термоэлектрические материалы. Перспективными термоэлектриками являются материалы на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [1,2], однако свойства керамики на его основе уступают таковым для монокристаллов. Ввиду этого исследуются различные стратегии по улучшению свойств керамических материалов, наибольший интерес среди которых вызывают создание в керамике фазовой неоднородности, что возможно путем введения в керамику частиц другой фазы, а также применение специальных методик спекания. В данной работе исследовалось влияние количества вводимого модификатора (наночастиц Bi) на свойства композиционной керамики на базе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученной с применением методики двухстадийного спекания.

Получение образцов, исследование их свойств и расчет параметров проводили методами, описанными в работах [3,4], а количество модификатора составило 3, 7,5 и 15 мас. %. Значения кажущейся плотности керамики изменялись в интервале 3,48–4,25 г/см³ и росли при увеличении количества вводимых наночастиц висмута. Температурные зависимости удельной электропроводности образцов с добавками 3 и 7,5 мас. % Bi в интервале температур 300–500 К носили металлический характер, который вблизи 500 К изменялся на полупроводниковый, а для образца с добавкой 15 мас. % во всем интервале температур зависимость носила полупроводниковый характер. Для всех образцов значения удельной электропроводности были выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, а максимальное значение отвечало образцу с добавкой 7,5 мас. % Bi (таблица).

Таблица – Свойства термоэлектрической керамики различного химического состава

$T_{\text{спекания}},$ °С	xBi, мас. %	$\rho_{\text{г}}$, г/см ³	$\rho_{\text{к}}$, г/см ³	П, %	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/м ² К ²	μ_{1100} , см ² /В·с	$p_{1100} \cdot 10^{19}$, см ⁻³
900	0	4,68	2,86	39	16,8	192	62	1,0	10,2
1100	3	4,83	3,48	28	50,7	204	212	3,6	8,8
	7,5	5,06	4,04	20	61,3	195	234	3,8	10,0
	15	5,45	4,25	22	56,3	212	255	4,4	7,9

Знак коэффициента термо-ЭДС был положительным во всем интервале температур, что говорит о «дырках» как основных носителях заряда, а значения коэффициента термо-ЭДС росли с ростом температуры и несколько увеличивались при модификации $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ висмутом в количестве 3 и 15 мас. %. Рассчитанные значения фактора мощности для модифицированной висмутом керамики были в 3,4–4,1 раза выше, чем для базового $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Результат расчетов взвешенной подвижности и концентрации носителей заряда показывает, что рост проводимости связан с ростом подвижности носителей, в то время как их концентрация оставалась практически неизменной.

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. Ohtaki, M. Oxide thermoelectric materials for heat-to-electricity direct energy conversion / M. Ohtaki // Nov. Carbon Resour. Sci. Newsl. – 2010. – Vol. 3. P. 1–6.
3. 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.
4. Weighted Mobility / G. J. Snyder [et al.] // Adv. Mater. – 2020. – Vol. 32, № 25. – P. 2001537.