

РЕФЕРАТ

Отчёт 50 с., 1 кн., 20 рис., 13 табл., 53 источн.

СИНТЕЗ, КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ОКСИДНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ, СЛОИСТЫЙ КОБАЛЬТИТ КАЛЬЦИЯ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ТЕРМО-ЭДС, ФАКТОР МОЩНОСТИ

Объекты исследования – керамические материалы на основе слоистого кобальтита кальция с добавками частиц кобальта, меди и их оксидов.

Цель работы – исследование влияния содержания кобальта, меди и их оксидов, а также термической предыстории (температурного режима синтеза или спекания, в том числе с использованием специальных методик) керамики на основе слоистого кобальтита кальция на ее кристаллическую структуру, физико-химические и функциональные (термоэлектрические) свойства.

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

В настоящей работе была впервые синтезирована керамика на основе кобальтита кальция с добавками 10 мас.% металлического кобальта и меди, 8 мас.% оксида кобальта (II, III) и оксида меди (II), 2, 5, 8, 10, 15 мас.% оксида кобальта (III) и оксида меди (I), керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_{4+x}\text{O}_{9+\delta}$ (избыток оксида кобальта) методами горячего прессования и двухстадийного спекания, методом горячего прессования получена керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками 1, 2 и 5 мас.% металлической меди, изучены кристаллическая структура и микроструктура, электротранспортные (электропроводность и термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства полученных материалов.

Установлено, что введение в кобальтит кальция 8 мас.% оксида меди (I) или 8 мас.% оксида кобальта (III) влечет за собой увеличение фактора мощности в 1,5 и 1,6 раза соответственно при 1050 К. Горячее прессование или двухстадийное спекание позволяет получить низкопористую керамику с высокими значениями электропроводности, которая также возрастает при увеличении содержания в ней оксида кобальта, а создание в материалах фазовой неоднородности значительно увеличивает ее коэффициент термо-ЭДС, что в совокупности позволяет значительно улучшить их функциональные (термоэлектрические) характеристики. Таким образом, использование горячего прессования в сочетании с созданием фазовой неоднородности путем добавления оксида кобальта позволяет получить керамику, фактор мощности которой при 1100 К более чем в 4 раза выше, чем для низкоплотной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, получаемой обычным способом. Использование горячего прессования в сочетании с введением в керамику нанодисперсных частиц меди позволяет повысить фактор мощности материала более чем в 5 раз по сравнению с низкоплотной керамикой $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Полученную керамику с улучшенными термоэлектрическими характеристиками можно рассматривать как перспективные материалы для термоэлектронной конверсии при высоких температурах.

ВВЕДЕНИЕ

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть преобразована в электрическую энергию в термоэлектрических генераторах (ТЭГ), функционирующих при высоких температурах. Для создания высокотемпературных ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах. Перспективной основой для разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков является удовлетворяющий этим условиям слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Термоэлектрические характеристики керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают таковым для монокристаллов, но могут быть улучшены за счет применения вместо твердофазного метода различных низкотемпературных «растворных» методов синтеза, использования горячего прессования либо плазменно-искрового спекания, путем частичного замещения в структуре фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ионов кальция ионами висмута либо редкоземельных элементов или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов, а также за счет создания в керамике химической либо фазовой неоднородности

Эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе слоистого кобальтита кальция является также введение в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото), что приводит к образованию композиционных материалов, обладающих более высокой электропроводностью, чем базовая однофазная керамика и, как следствие, улучшенными термоэлектрическими (функциональными) характеристиками. Данный подход представляется весьма продуктивным для разработки термоэлектрической керамики с улучшенными функциональными характеристиками, однако использование при ее синтезе благородных металлов и их соединений приводит к существенному удорожанию образующихся при этом материалов. В связи с этим интересным является выяснение возможности повышения электропроводности и, как следствие, термоэлектрических показателей керамики на основе слоистого кобальтита кадмия путем введения в нее частиц переходных металлов (и их оксидов), стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

Целью настоящей работы являлось установление влияния введения в термоэлектрическую керамику на основе слоистого кобальтита кальция частиц кобальта или меди (и их оксидов), а также термической предыстории на электротранспортные, теплофизические и термоэлектрические (функциональные) свойства образующихся при этом композиционных материалов как новых эффективных материалов для высокотемпературной термоэлектроконверсии.