

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Одним из оксидных материалов, сочетающих в себе высокую электропроводность, термо-ЭДС и устойчивость на воздухе при повышенных температурах, а также низкую теплопроводность, является слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , что позволяет рассматривать этот материал как перспективную основу для создания *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, в которых теплота, которая выделяется при работе промышленных предприятий и автотранспорта, может быть преобразована в электроэнергию. В настоящее время ведется поиск путей улучшения функциональных характеристик слоистого кобальтита кальция.

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок частиц металлов в сочетании с двухстадийным спеканием на пористость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  синтезировали керамическим методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а.) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику измельчили и к порошку полученного кобальтита кальция добавляли 5 мас. % металлических кобальта, цинка (микро- и наноразмерного), серебра. После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температуре 1473 К в течение 6 ч, затем отжигали в течение 70–77 ч при температуре 1173 К. Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_k$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Пористость ( $\Pi$ ) керамики вычисляли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \cdot 100\%$ , где  $\rho_k$  и  $\rho_T$  – кажущаяся и теоретическая плотность образца. Теоретическую плотность образцов вычисляли по формуле  $\rho_T = \omega_{\text{CaO}} \cdot \rho_{\text{CaO}} + \omega_{\text{MeO}} \cdot \rho_{\text{Me}(\text{MeO})}$ , где  $\omega_{\text{CaO}}$  и  $\omega_{\text{Me}(\text{MeO})}$  и  $\rho_{\text{CaO}}$  и  $\rho_{\text{Me}(\text{MeO})}$  – массовые доли компонентов (согласно данным рентгенофазового анализа) керамики и их рентгенографические плотности ( $\rho_{\text{CaO}} = 4,677 \text{ г/см}^3$  [1]). Электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Величину фактора мощности ( $P$ ) вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

Установлено, что введение в керамику частиц металлов в сочетании с двухстадийным спеканием позволяет снизить ее пористость. Вместе с тем, керамика, содержащая частицы наноразмерного цинка содержит большое количество низкопроводящих фаз, что отрицательно сказывается на ее факторе мощности. Добавление к системе частиц кобальта и микроразмерного цинка позволяет получить керамику, удельная электропроводность которой при 1100 К составляет 50,1 и 61,3 См/см соответственно. Коэффициент термо-ЭДС всех образцов во всем исследованном интервале температур положителен и с ростом температуры увеличивается, достигая при 1100 К для образца, содержащего 5 мас.% наноразмерного цинка, значения 169 мкВ/К. При температуре 1100 К фактор мощности керамики с добавкой микроразмерного цинка в  $\approx 1,4$  раза ( $P_{1100} = 141 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ ) превышает таковой для высокопористой керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , синтезируемой традиционным твердофазным методом ( $P_{1100} \approx 100 \text{ мкВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$  [2]).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Madre M.A. Preparation of high-performance  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A Madre [et al] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2013.– Vol. 33.– P. 1747–1754.
2. Мацукевич И.В. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.]// Журнал прикладной химии.– 2015.– Т. 88.– Вып. 8. – С. 1117–1123.