

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - \text{Co}_2\text{O}_3$** 

Высокие значения электропроводности, термо-ЭДС и низкая теплопроводность слоистого кобальтита кальция позволяют рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных термоэлектриков. Термоэлектрические (функциональные) характеристики керамики на основе слоистого кобальтита кальция могут быть улучшены за счет применения вместо традиционного твердофазного метода различных низкотемпературных «мягких» методов синтеза, использования специальных методик спекания керамики, путем частичного замещения в структуре фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ионов кальция ионами висмута [1] либо редкоземельных элементов или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов [2], а также в результате создания в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности.

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксида кобальта (III) ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) на спекаемость, 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 2, 5, 8, 10 и 15 мас. %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.). После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{каж}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Пористость ( $\Pi$ ) керамики вычисляли по формуле  $\Pi = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\rho_{\text{рент}}$  – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца ( $\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$  [3]). 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 оксида кобальта (III) приводит к росту пористости и, как следствие, снижению значений удельной электропроводности. Коэффициент Зеебека  $S$  всех исследованных образцов, за исключением керамики, содержащей 8 мас. %  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , был ниже, чем у чистого кобальтита кальция. Для образцов керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{ Co}_2\text{O}_3$   $S_{1050} = 271 \text{ мкВ/К}$ , что в 1,41 раза больше  $S_{1050}$  керамики без добавок. При этом фактор мощности вырос в 1,6 раза ( $P_{1050}$  керамики на основе кобальтита кальция без добавок и керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{ Co}_2\text{O}_3$  составил 271 и 142 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) соответственно).

Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что введение в керамику на основе кобальтита кальция 8 мас. % оксида кобальта (III) является перспективным методом улучшения термоэлектрических свойств.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. 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.
2. Клындюк, А.И. Синтез и свойства дизамещенных производных слоистого кобальтита кальция / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Физика и химия стекла.– 2015. – Т. 41, №5. – С. 737–744.
3. 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.