

реакцией почвенной среды. Наряду с полифенолоксидазной активностью была определена и пероксидазная активность почвенных образцов. Пероксидаза катализирует реакции окисления фенольных производных различной природы за счет кислорода, пероксида водорода и других органических перекисей.

Таблица 5 – Полифенолоксидазная и пероксидазная активность в почвенных образцах

Образец почвы	Активность фермента, мг 1,4-бензохинона/кг почвы	
	полифенолоксидаза	пероксидаза
Образец № 1	5,05	12,29
Образец № 2	6,80	9,37
Образец № 3	31,60	29,00

Следует отметить, что для почвенных образцов № 1 и № 2 отмечено преобладание активности пероксидазы над активностью полифенолоксидазы, что свидетельствует об увеличении скорости разложения органического вещества и активном его потреблении при снижении потенциальной способности к гумусонакоплению. Однако для почвенного образца № 3 характерны наиболее благоприятные условия для накопления гумуса.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что наибольшее содержание эссенциальнозначимых элементов и наименьшее содержание тяжелых металлов наблюдается для почвы «Образец 3». Также следует отметить, что данный тип почвы обладает достаточно высоким уровнем гигроскопической влаги и полифенолоксидазной и пероксидазной активности. Главный недостаток данного типа почвы – высокая кислотность (рН в H₂O – ≈8,45; рН в KCl – ≈7,47).

Список литературы

1. Reyes, L. Antioxidant capacity, anthocyanins and total phenolics in purple-and red-fleshed potato genotypes / L. Reyes, J. Miller, L. Cisneros-Z Evallos // American Journal of Potato Research. – 2005. – № 82. – С. 271–277.
2. Клебанович, Н. В. Почвоведение и земельные ресурсы : учеб. пособие / Н. В. Клебанович. – Минск : БГУ, 2013. – 343 с.
3. Технология хранения картофеля / К. А. Пшеченков [и др.]. – М. : Изд-во «Картофелевод», 2007. – 192 с.
4. Методика проведения исследований элементного состава почвы с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра : МВИ.МН 4092-2011 10.04.11 – Гродно, 2011.
5. Практикум по агрохимии : учеб. пособие / В. Г. Минеев [и др.] ; под ред. В. Г. Минеева. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.

The study of the elemental chemical composition, hygroscopic humidity, acidity (pH in H₂O and KCl), polyphenol oxidase and peroxidase activity of the most common soils taken from the Grodno region was carried out. It has been shown experimentally that different types of soils (sandy, soddy-podzolic, chernozem) differ in elemental chemical composition, hygroscopic moisture, polyphenol oxidase and peroxidase activity.

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь, kurian90@mail.ru.

Научный руководитель – **Ануфрик Славмир Степанович**, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники физико-технического факультета Гродненского государственного университета имени Янки Купалы, доктор физико-математических наук, Гродно, Беларусь, anufrick@grsu.by

УДК 54-31+665.654

Р. С. ЛАТЫПОВ, Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ МЕДИ⁸

Получена керамика на основе слоистого кобальтита кальция, содержащего 3, 6 и 9 мас. % частиц металлической меди. Изучено влияние термической предыстории на плотность, электрофизические и термоэлектрические свойства. Установлено,

⁸Работа выполнена в рамках подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 1.55).

что введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция 3 мас. % частиц металлической меди в сочетании с двухстадийным спеканием при 1273 К позволяет получить материалы с улучшенными термоэлектрическими характеристиками.

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, транспорта, различных устройств и агрегатов теплота может быть непосредственно преобразована в электрическую энергию при помощи термоэлектродвигателей, для изготовления которых необходимы материалы (термоэлектрики), обладающие одновременно высокой электропроводностью (σ) и термоэлектродвижущей силой (термо-ЭДС) (S) и низкой теплопроводностью [1]. Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) является хорошей альтернативой традиционным термоэлектрикам, поскольку не содержит высокотоксичных компонентов, устойчив на воздухе, в том числе и при высоких температурах. Поэтому $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ рассматривают как перспективную основу для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектродвигателей.

Функциональные свойства термоэлектрической керамики могут быть улучшены как за счет замещения ионов кальция или кобальта [2], так и за счет создания в образцах фазовой, структурной или химической неоднородности [3]. Эффективным способом управления физико-химическими и функциональными свойствами керамики на основе слоистого кобальтита кальция является создание в ней химической неоднородности путем введения в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото) [4]. Такая модификация керамики приводит к образованию композиционных материалов, обладающих повышенной электропроводностью, и, как следствие, улучшенными термоэлектрическими (функциональными) характеристиками. Данный подход представляется весьма продуктивным для разработки новых термоэлектрических материалов, однако использование при их синтезе благородных металлов приводит к существенному удорожанию образующейся при этом керамики. В связи с этим интересным является выяснение возможности улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем введения в нее частиц переходных металлов [5; 6], стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

Целью данной работы было изучение возможности улучшения функциональных характеристик керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ путем модификации ее частицами меди.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали по стандартной керамической методике из CaCO_3 (ч. д. а.) и Co_3O_4 (ч. д. а) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига полученную керамику измельчали и подвергали повторному помолу, а затем к готовому кобальтиту кальция добавляли 3, 6, 9 мас. % порошка металлической меди. После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 К, 1373 К или 1473 К в течение 6 ч. Для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [7] фазового состава керамики после спекания при температурах выше температуры перитектоидного распада (1199 К [7]) ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Образцы, содержавшие 9 мас. % Cu при температуре 1473 К получить не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

На дифрактограммах композитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$ мол. % Cu (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) наблюдались отчетливые рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и слабовыраженные рефлексы примесных фаз, принадлежащих, вероятнее всего, меди и ее оксидам, образовавшимся в результате окислительного отжига образцов. Кажущаяся плотность керамики ($\rho_{\text{каж}}$), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 3,03–4,52 г/см³ (таблица), в целом, увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и температуры спекания (за исключением образцов, отожженных при 1473 К, для которых кажущаяся плотность была на уровне низкоплотной керамики, спеченной при 1173 К).

Удельная электропроводность (σ) образцов, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная на воздухе четырехконтактным методом перпендикулярно оси прессования была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования. Это связано с текстурованием образцов, выраженном в ориентации «чешуек» слоистого кобальтита кальция преимущественно перпендикулярно оси прессования. С ростом температуры спекания наблюдалось уменьшение разницы в удельной электропроводности, измеренной в различных направлениях, вплоть до ее обращения для образцов, отожженных при 1373 К. Таким образом, при увеличении температуры спекания снижается анизотропия образцов. Наибольшее значение удельной электропроводности наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% меди, спеченной при 1273 К. Наименьшими значениями удельной электропроводности характеризовалась керамика, спеченная при 1373 К. Снижение температуры спекания и рост содержания меди приводило к снижению электропроводности как за счет снижения плотности образцов, так и за счет увеличения содержания в образцах низкопроводящих фаз (оксидов меди). Энергия активации электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, приведена в таблице.

Коэффициент термо-ЭДС (S) во всем изученном интервале температур для всех образцов был положительным, т. е. изученные материалы являлись полупроводниками p -типа. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1100 К менялись в пределах 170–219 мкВ/К, увеличиваясь с ростом температуры спекания и уменьшаясь с

увеличением содержания меди в образцах. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К.

Фактор мощности (P), рассчитанный по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$ по значениям электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, при 1100 К менялся в пределах 34,7–335 мкВт/(м·К²). Наилучшие термоэлектрические характеристики демонстрировала керамика Ca₃Co₄O_{9+δ} + 3 мас.% Cu, спеченная при 1273 К. Фактор мощности этой керамики при 1100 К в 3,4 раза выше фактора мощности немодифицированного Ca₃Co₄O_{9+δ}, получаемого обычным твердофазным способом ($P_{1100} = 100$ мкВт/(м·К²)) [2], и несколько уступает таковому для композита Ca₃Co₄O_{9+δ} + 2 мас.% Cu, полученного методом горячего прессования [6].

Таким образом, введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция частиц меди в сочетании с двухстадийным спеканием при температуре 1273К может рассматриваться в качестве перспективного метода улучшения ее термоэлектрических характеристик.

Таблица – Электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики состава Ca₃Co₄O_{9+δ} + x мас. % Cu, спеченной при различных температурах (T)

x	T , К	$\rho_{\text{каж}}$, Г/см ³	$\sigma_{1100\perp}$, См/см	$\sigma_{1100\parallel}$, См/см	$E_{A\perp}$, эВ	S_{1100} , мкВ/К	$P_{1100\perp}$, мкВт/(м·К ²)
3	1173	3,03	45,6	34,5	0,094	179	146
6		3,20	54,6	39,6	0,086	186	189
9		3,39	52,7	37,0	0,103	175	161
3	1273	3,81	82,2	73,0	0,098	202	335
6		4,14	41,1	35,8	0,095	188	145
9		4,26	53,1	55,3	0,096	175	163
3	1373	4,33	12,2	17,7	0,159	219	58,5
6		4,46	16,7	16,8	0,308	202	49,8
9		4,52	12,0	11,0	0,334	170	34,7
3	1473	3,48	55,1	44,1	0,145	200	220
6		3,51	62,2	62,2	0,106	197	241

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Клындюк, А. И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков Ca₃Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+δ} (M – Ti–Zn, Mo, W, Pb, Bi) / А. И. Клындюк, И. В. Мацукевич // Неорган. материалы. – 2015. – Т. 51, № 9. – С. 1025–1031.
3. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И. В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. хим. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1117–1123.
4. Enhancement of Mechanical and Thermoelectric Properties of Ca₃Co₄O₉ by Ag Addition / F. Kahraman [et all.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35, № 14. – P. 3835–3841.
5. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in Ca₃Co₄O₉. Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et all.] // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 1060.
6. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А. И. Клындюк [и др.] // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1263–1270.
7. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.

Ceramics based on layered calcium cobaltite containing 3, 6, and 9 wt. % of metallic copper particles have been obtained. The influence of thermal prehistory on density, electrophysical and thermoelectric properties has been studied. It has been established that the introduction of 3 wt. % metallic copper particles into ceramics based on layered calcium cobaltite in combination with two-stage sintering at 1273 K makes it possible to obtain materials with improved thermoelectric characteristics.

Латыпов Роман Салаватович, студент 4-го курса факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, korbon91@gmail.com.

Журавлёва Яна Юрьевна, магистрант Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, Yana.guravleva@mail.ru.

Научные руководители – **Клындюк Андрей Иванович**, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

Чижова Екатерина Анатольевна, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, kato_@rambler.ru.