

## СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Одним из перспективных подходов сокращения уровня «теплого загрязнения» является преобразование отработанного тепла в электроэнергию. Этот подход реализуется с помощью различных термоэлектрических генераторов (ТЭГ), работающих в разных диапазонах температур. На практике модуль ТЭГ используется в качестве основного блока выработки электроэнергии, который объединяет источник тепла, источник охлаждения и теплообменник в систему ТЭГ, а затем вырабатывает электроэнергию для питания электронных устройств. В основе работы модуля лежит эффект Зеебека, явление, при котором в твердом теле генерируется напряжение при сохранении разницы температур. Материалы, используемые для таких устройств, называются термоэлектрическими (ТЭ) материалами.

Среди различных типов ТЭ материалов оксидные термоэлектрики выделяются за счет таких неоспоримых преимуществ как: доступность исходных прекурсоров, низкая стоимость и экологичность производства, химическая стабильность при высоких температурах. Однако по сравнению с традиционными термоэлектрическими материалами, их добротность, выражающаяся формулой (1), все еще остается низкой, так как оксиды обладают низкой электропроводностью и высокой теплопроводностью.

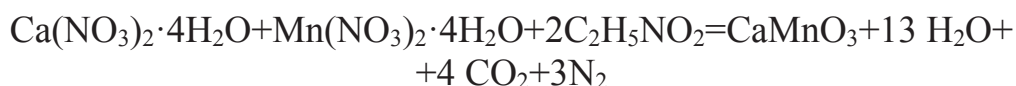
$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент термоЭДС (Зеебека),  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\kappa$  – теплопроводность.

Для увеличения  $zT$  общепризнанными являются два подхода. Первый направлен на увеличение электропроводности материала за счет его легирования элементом с высокой проводимостью и увеличения концентрации свободных носителей заряда, а второй заключается в снижении теплопроводности путем синтеза композитов с целью создания дополнительных центров рассеяния фононов на границе фаз, а также генерирования различных дефектов в структуре для рассеяния фононов на примесях и вакансиях. В обоих случаях микроструктура играет важную роль, оказывающую влияние на термоэлектрические свойства конечного материала.

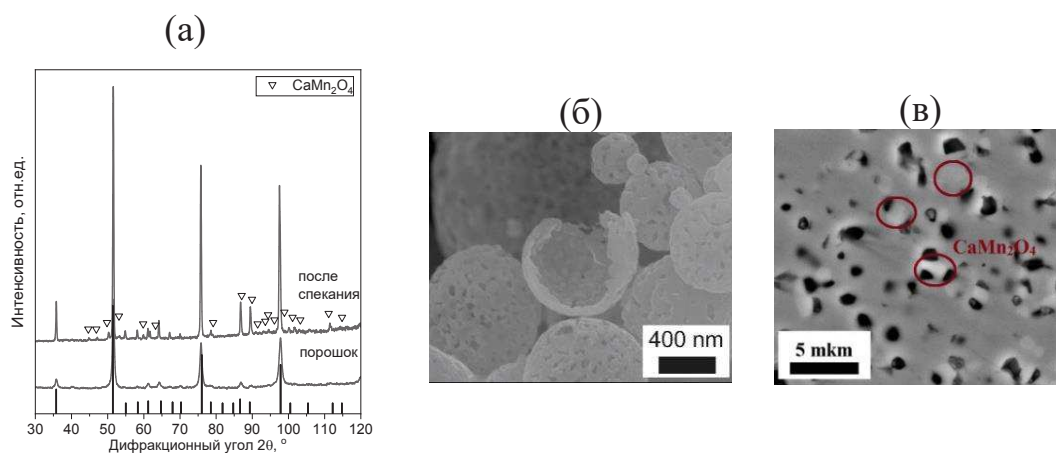
Для создания определенной микроструктуры важно выбрать метод получения как порошка, так и объемного материала. Что касается синтеза  $\text{CaMnO}_3$ , то большинство методов включают как минимум две стадии: получение прекурсора и его прокаливание до образования конечного сложного оксида. Второй этап обычно является самым продолжительным, поэтому требуются новые подходы для получения порошков. Классический, относительно простой и легко масштабируемый подход, такой как твердофазный синтез  $\text{CaMnO}_3$  из оксидов, имеет определенное преимущество перед другими методами. В данном случае возможен одновременный синтез целевой фазы и ее спекание. Однако данный подход приводит к, увеличению размера зерен продукта, что в свою очередь ведет к повышению длины свободного пробега фононов, повышению теплопроводности и снижению эффективности материала в целом. Широкое применение для синтеза оксидных термоэлектрических материалов нашли методы синтеза так называемой мягкой химии, основанные на смешении жидкофазных компонентов реакции и их дальнейшем преобразовании, а именно: химическое осаждение, синтез горением реакционных растворов и гелей, золь-гель синтез. Основным недостатком данных методов синтеза является сложность масштабирования в связи с такими дополнительными этапами как сушка, фильтрация, выщелачивание, прокаливание и измельчение. В сравнении с вышеперечисленными подходами предложенный в данной работе синтез  $\text{CaMnO}_3$  горением реакционных аэрозолей обладает значительными преимуществами. Благодаря высокоэкзотермической самоподдерживающейся реакции между компонентами прекурсора, метод позволяет получить кристаллический продукт в течение короткого промежутка времени (секунды) и исключить стадию прокаливания. В предыдущей работе [1] обсуждались некоторые методы синтеза, основанные на термических реакциях в водных средах. Было продемонстрировано преимущество подхода синтеза горением раствора в аэрозоле, который сочетает в себе концепции синтеза горения раствора и спрей-пиролиза.

В данной работе порошки термоэлектрического материала  $\text{CaMnO}_3$  были получены методом горения реакционных аэрозолей на основе стехиометрического водного раствора нитратов марганца и кальция с добавлением глицина, выполняющего роль как хелатирующего агента, так и активного восстановителя. Все расчеты производились согласно уравнению:



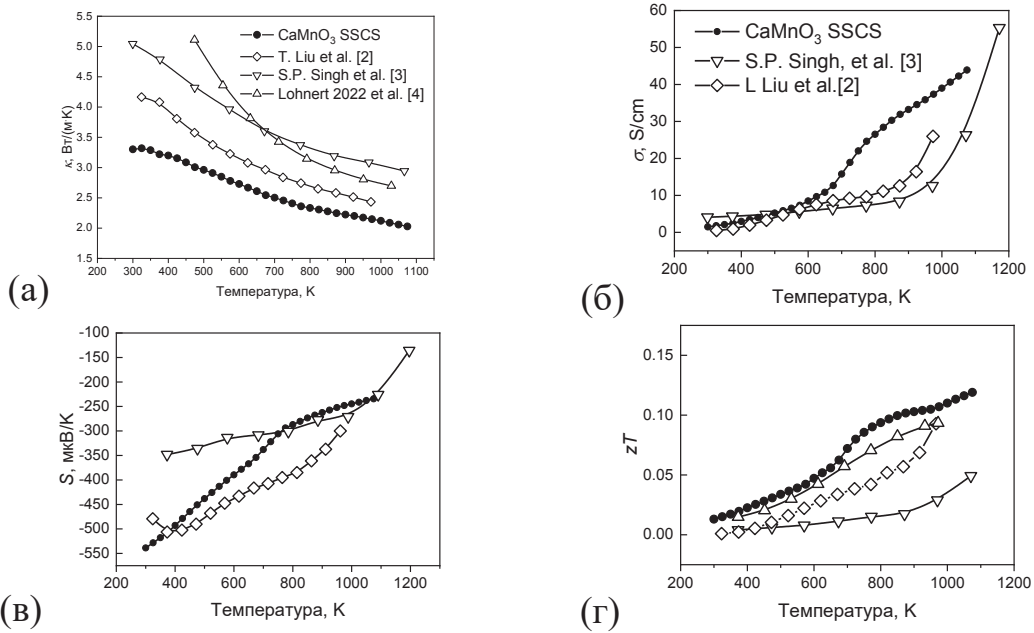
Для получения объемного материала порошок  $\text{CaMnO}_3$  консолидировали методом холодного прессования под давлением 5 тонн. Полученные образцы в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой около 2 мм, спекали в течение 4 часов на воздухе при температуре 1200 °С.

На рис. 1 (а) представлены дифрактограммы порошка и спеченного образца. После спекания в образце обнаружено небольшое содержание вторичной фазы  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  (около 10 %). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа компоненты спеченного образца находятся в следующем соотношении -  $\text{Ca}_{0,96}\text{Mn}_{0,97}\text{O}_{3,1}$ . На рис. 1 (б) представлена микрофотография порошка, полученного после горения реакционных аэрозолей. Частицы продукта полые внутри и имеют сферическую форму.



**Рисунок 1 - Структура синтезированных материалов: дифрактограммы порошка  $\text{CaMnO}_3$  и спеченного образца (а), SEM-изображение порошка после синтеза (б), SEM-изображение спеченного образца (в)**

На рисунке 2 показаны термоэлектрические характеристики консолидированного  $\text{Ca}_{0,96}\text{Mn}_{0,97}\text{O}_{3,1}$ . Значения теплопроводности (рис. 2 (а)) полученного материала ниже по сравнению с данными из литературных источников, что вероятно является результатом рассеяния фононов на границах зерен и вторичных фазах. По характеру температурных зависимостей электрофизических свойств (рис. 2 (б, в)) можно сделать вывод, что материал является полупроводником с *n*-типом проводимости. Термоэлектрическая эффективность, температурная зависимость которой приведена на рис. 2 (г) выше значений, представленных в ранее опубликованных работах [2-4], что возможно является следствием снижения теплопроводности, достигнутой за счет микроструктуры оптимальной для сохранения высокого коэффициента термоЭДС.



**Рисунок 2 - Термоэлектрические свойства полученного образца: теплопроводность (а), удельная электропроводность (б), коэффициент Зеебека (в), термоэлектрическая эффективность (г)**

*Исследование выполнено при финансовой поддержке  
Российского Научного Фонда (проект № 22-79-10278)*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Trusov G. V. et al. Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 13. – С. 7165-7171.
2. Liu L. et al. Influence of transition metal electronegativity on the oxygen storage capacity of perovskite oxides // Chemical Communications. – 2016. – Т. 52. – №. 68. – С. 10369-10372.
3. Singh S. P. et al. Thermoelectric properties of non-stoichiometric CaMnO<sub>3</sub>- $\delta$  composites formed by redox-activated exsolution // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – №. 4. – С. 1344-1351.
4. Löhnert R., Töpfer J. Enhancing the thermoelectric properties of CaMnO<sub>3</sub>- $\delta$  via optimal substituent selection // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Т. 315. – С. 123437.