

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

И.В. Мацукевич, Н.С. Красуцкая, Е.А. Чижова, А.И. Клындюк
Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
matsukevich515@rambler.ru

Abstract. It is shown that oxide ceramics based on the layered calcium or sodium cobaltites (*p*-type conductors) and barium–strontium plumbates (*n*-type conductors) possess good thermoelectric characteristics and may be used in high-temperature thermoelectric converters. So, for the $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,91}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ and $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ samples power factor and figure-of-merit values are equal to 0,29 mW/(m·K²) and 0,40 (1100 K), 0,92 mW/(m·K²) and 1,01 (1100 K), 1,36 mW/(m·K²) and 0,68 (1100 K).

Теплота, выделяющаяся при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть преобразована в электрическую энергию с помощью термоэлектрогенераторов, для создания которых необходимы материалы, обладающие высокой электропроводностью (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а для устройств, работающих на воздухе при высоких температурах, также термостабильностью и устойчивостью к окислению атмосферным кислородом.

Совокупностью указанных параметров характеризуются слоистые кобальтиты кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) и натрия (Na_xCoO_2), являющиеся проводниками *p*-типа, а также перовскитные плюмбаты бария–стронция ($(\text{Ba,Sr})\text{PbO}_3$), являющиеся проводниками *n*-типа, причем функциональные свойства этих оксидов могут быть значительно улучшены путем варьирования их катионного состава [1].

Нами был разработан ряд оксидных высокотемпературных термоэлектриков, представляющих собой твердые растворы и композиционные материалы на основе кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, Na_xCoO_2 ($0,53 \leq x \leq 0,85$) и плюмбатов $(\text{Ba,Sr})\text{PbO}_3$.

Синтез оксидной керамики осуществляли методом твердофазных реакций [2–4] или цитрат-нитратным [4] методом. Образцы были идентифицированы при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и охарактеризованы путем измерения их теплового расширения, электропроводности, теплопроводности и термо-ЭДС [2–5]. Значения фактора мощности (P) и безразмерного показателя термоэлектрической добротности (ZT) керамики находили по уравнениям $P = S^2\sigma$, $ZT = PT/\lambda$.

Согласно данным РФА, спеченная керамика на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и Na_xCoO_2 была однофазной, а образцы плюмбатов с соотношением $(\text{Ba,Sr}):\text{Pb} \neq 1$ помимо основной (перовскитной) фазы содержали примесь – $\text{Ba}_4\text{Pb}_3\text{O}_{10}$ или Sr_2PbO_4 для $\text{Ba}(\text{Sr}):\text{Pb} > 1,05$ и PbO для $\text{Pb}:\text{Ba}(\text{Sr}) > 1,05$.

Величина коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) изменялась в пределах $(11,6–12,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для производных $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $(12,5–16,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для слоистых кобальтитов натрия, в целом уменьшаясь при замещении кальция редкоземельными элементами в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и возрастая при замещении кобальта другими металлами в Na_xCoO_2 . КЛТР плюмбатов $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$, $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+x}\text{O}_{3+2x}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) в области температур 730–780 К скачкообразно увеличивался от значений $(11,3–13,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $(17,6–20,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено перестройкой кислородной подрешетки образцов, а также выделением из них слабосвязанного кислорода [4].

Согласно результатам исследования электротранспортных свойств, синтезированные и изученные нами кобальтиты являлись полупроводниками *p*-типа ($S > 0$), проводимость которых носила полупроводниковый характер ($\partial\sigma/\partial T > 0$) для производных кобальтита кальция и металлический ($\partial\sigma/\partial T < 0$) для слоистых кобальтитов натрия, а термо-ЭДС возрастала при увеличении температуры. Плюмбаты бария–стронция представляли собой проводники *n*-типа ($S < 0$), термо-ЭДС

которых немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через минимум вблизи 700–750 К, а характер электропроводности изменялся от металлического ($\partial\sigma/\partial T < 0$) для образцов, богатых барием, к полупроводниковому ($\partial\sigma/\partial T > 0$) для составов, богатых стронцием.

Значения фактора мощности керамики увеличивались с ростом температуры и для обладающих наилучшими термоэлектрическими показателями образцов в области температур 1000–1100 К достигали значений 0,2–1,3 мВт/(м·К²) (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические и термоэлектрические свойства керамики на основе слоистых кобальтитов кальция или натрия и перовскитных плюмбатов бария–стронция

Состав	T , К	σ_T , См/см	S_T , мкВ/К	P_T , мВт/(м·К ²)	λ_{423} , Вт/(м·К)	ZT_T
$\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	1100	29,0	315	0,29	0,80	0,40
$\text{Ca}_{2,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	1100	32,0	302	0,29	–	–
$\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	1100	30,0	304	0,28	–	–
$\text{Ca}_{2,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$	1100	24,0	310	0,23	–	–
$\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$	1100	66,0	373	0,92	0,90	1,01
$\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$	1100	16,9	643	0,66	0,87	0,73
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	1000	127	–327	1,36	0,76	0,68
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	1000	73,6	–148	0,16	0,79	0,20
$\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	1000	36,1	–887	2,84	–	–

Теплопроводность спеченной керамики в интервале температур 300–423 К изменялась в пределах 0,5–1,3 Вт/(м·К) и слабо зависела от температуры. Рассчитанные на основании значений P и λ оценочные значения показателя термоэлектрической добротности (ZT) наиболее качественных образцов при повышенных температурах (1000–1100 К) достигали величины 0,7–1,0 (таблица), что позволяет рассматривать разработанные нами материалы как перспективные компоненты p - и n -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов (практический интерес для термоэлектроконверсии представляют материалы, для которых величина параметра Иoeffe (безразмерного показателя термоэлектрической добротности) превышает 1 ($ZT > 1$)).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты X10M–026 и X14M–145).

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India. 2002. 255 p.
2. Клындюк А.И., Мацукевич И.В. Структура и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 11–16.
3. Красуцкая Н. С., Клындюк А.И. Влияние замещения кобальта на микроструктуру и свойства $\text{Na}_{0,9}\text{CoO}_2$ ($0,53 \leq x \leq 0,98$) // Термоэлектричество. 2012. №4. С. 43–49.
4. Чижова Е.А., Клындюк А.И. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе метаплюмбатов бария и стронция // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 4. С. 649–653.
5. Клындюк А.И., Мацукевич И.В. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb–Er}$) // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 10. – С. 1181–1186.