

УДК 54-31:536.21:537.31/32:666.654:621.36

Е. А. Чижова, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);
А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПЛЮМБАТОВ БАРИЯ – СТРОНЦИЯ

Твердофазным методом получена керамика состава $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$ ($x = 0,6; 0,8; y = 0,00; 0,10; 0,20$), изучены ее фазовый состав, кристаллическая структура, электропроводность, теплопроводность и термо-ЭДС. Определены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT). Установлено, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками (при высоких температурах) обладает керамика состава $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ ($P_{1000} = 1,36$ мВт/(м · К²), а вблизи комнатной температуры – образец $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$ ($ZT_{423} = 0,033$). На основе керамики $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ (проводник n -типа) и $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$ (проводник p -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и определены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

The ceramics with $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$ ($x = 0,6; 0,8; y = 0,00; 0,10; 0,20$) composition was prepared using solid-state reactions method and its phase composition, crystal structure, electrical conductivity, thermal conductivity and thermo-EMF was studied. The electronic and lattice parts of the thermal conductivity of ceramics were determined and its power factor (P) and figure-of-merit values (ZT) were calculated. It was found, that the best thermoelectric characteristics at high temperatures had the ceramics with composition $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ ($P_{1000} = 1,36$ mW/(m · K²), but near the room temperature – the $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$ sample ($ZT_{423} = 0,033$). On the basis of $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ (n -type conductor) and $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$ (p -type conductor) ceramics the prototype of the thermoelectric module was produced and its working characteristics (open-circuit voltage and power) at different temperatures were determined.

Введение. Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть непосредственно преобразована в электрическую энергию в устройствах, называемых термоэлектрическими генераторами (ТЭГ). Перспективными материалами для разработки высокотемпературных ТЭГ являются оксиды, которые термически и химически (на воздухе) более устойчивы, чем традиционные термоэлектрики на основе халькогенидов свинца, висмута или сурьмы. Потенциальной основой для разработки p -ветвей таких ТЭГ являются слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2) или кальция ($Ca_3Co_4O_{9+\delta}$), а n -ветвей – перовскитные металлюмбаты бария – стронция ($Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$) [1], в связи с чем разработка термоэлектрических материалов на основе этих оксидов и исследование их физико-химических и функциональных свойств представляет значительный научный и практический интерес.

Авторами [2] было установлено, что наилучшие термоэлектрические показатели (фактор мощности P и показатель термоэлектрической добротности ZT) в системе $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ демонстрируют твердые растворы $Ba_{0,4}Sr_{0,6}PbO_3$ и $Ba_{0,2}Sr_{0,8}PbO_3$ ($P_{max} \approx 0,40$ мВт · м⁻¹ · К⁻² при $T = 700-900$ К, $ZT_{max} \approx 0,13$ при $T = 673$ К), а также $SrPbO_3$ ($P_{max} \approx 0,38$ мВт · м⁻¹ · К⁻² при $T = 1000-1050$ К). Согласно [3, 4], введение избытка оксида свинца в керамику на основе $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ улучшает ее спекаемость, а также приводит к значительному росту ее фактора мощности (для составов $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Pb_{1,1}O_{3,2}$ и $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ при

$T = 700-750$ К $P_{max} \approx 0,72-0,77$ мВт · м⁻¹ · К⁻² [3]) за счет создания в ней фазовой неоднородности, что позволяет рассматривать данный подход как эффективный способ повышения термоэлектрических показателей оксидной керамики.

В данной работе изучено влияние избытка оксида свинца (PbO) на фазовый состав, кристаллическую структуру, тепловое расширение, тепло- и электропроводность, термо-ЭДС и термоэлектрические характеристики керамики на основе плюмбатов бария – стронция ($(Ba,Sr)PbO_3$). На базе керамики $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ (проводник n -типа) и $Na_{0,55}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$ (проводник p -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и изучены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

Методика эксперимента. Для получения керамики $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Pb_{1+y}O_{3+2y}$ и $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$ ($y = 0,00; 0,10; 0,20$) использовали шихту из $BaCO_3$ (ч.), $SrCO_3$ (ч.) и PbO (ч.д.а.), которую смешивали при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), после чего прессовали в диски диаметром 25 мм и толщиной 3–5 мм под давлением 0,26 МПа и отжигали на воздухе при 1073 К в течение 12 ч. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, после чего повторно перемалывали (с добавлением этилового спирта) на мельнице Pulverizette 6.0 и прессовали в бруски размером 5×5×30 мм и диски диаметром 9 и 15 мм и толщиной 2–3 мм, которые затем спекали на воздухе на протяжении

26 ч при температуре 1123 К. Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им правильной геометрической формы.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экср}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, удельную электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [4, 5]. Значения коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) образцов находили из линейных участков зависимостей $\Delta l / l_0 = f(T)$. Теплопроводность спеченной керамики (λ) исследовали на воздухе в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- λ -400. Решеточный ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронный ($\lambda_{\text{эл}}$) вклады в теплопроводность вычисляли при помощи соотношений $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$, где L – число Лоренца ($L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$).

Значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности образцов рассчитывали по формулам $P = S^2 \sigma$, $ZT = (PT) / \lambda$. Мощность термоэлектрического модуля (W) определяли из уравнения $W = U_0^2 / R$, где U_0 – выходное напряжение модуля, а R – его сопротивление.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА и ИК-спектроскопии поглощения, образцы с $y \geq 0,1$ содержали примесь – PbO , количество которой увеличивалось с ростом y ; основная фаза керамики – метапльомбат бария – стронция – имела орторомбически искаженную структуру перовскита с параметрами решетки $a = 0,5913\text{--}0,5957 \text{ нм}$, $b = 0,5945\text{--}0,5954 \text{ нм}$, $c = 0,8375\text{--}0,8418 \text{ нм}$ (табл. 1), которые практически не изменялись при увеличении соотношения $(\text{Ba,Sr}) : \text{Pb}$ и уменьшались при увеличении степени замещения бария стронцием (рис. 1). Найденные нами значения параметров

кристаллической структуры твердых растворов пльомбатов бария – стронция хорошо согласуются с результатами работ [2, 5].

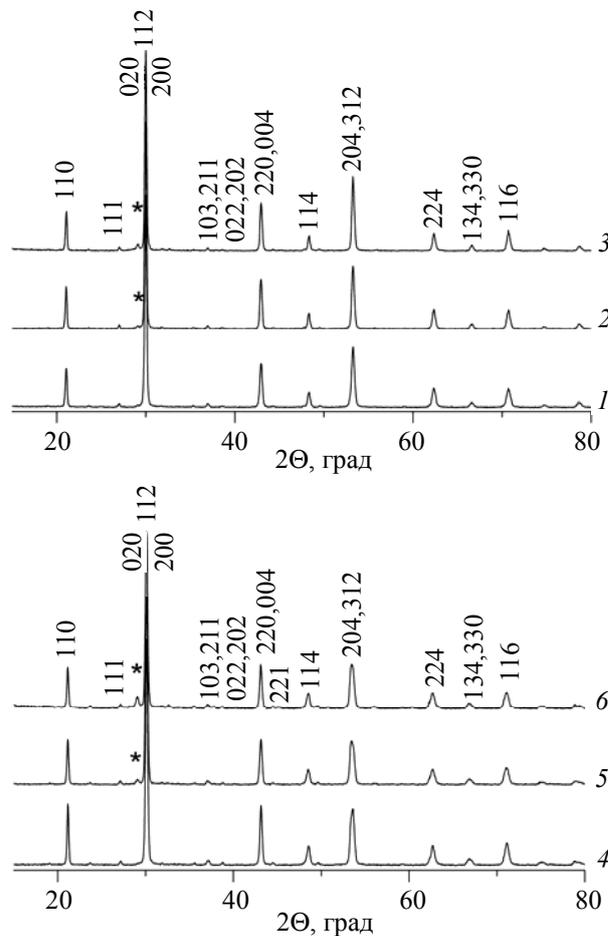


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (2), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (3), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (4), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (5), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (6), * – фаза PbO

ИК-спектры поглощения порошков $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ содержали одну полосу поглощения с экстремумом при $584\text{--}588 \text{ см}^{-1}$, а спектры порошков $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ – три полосы с экстремумами при $337\text{--}343 \text{ см}^{-1}$, $395\text{--}397 \text{ см}^{-1}$ и $570\text{--}574 \text{ см}^{-1}$, причем положения полос поглощения практически не изменялись с ростом y .

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки (a , b , c), объем элементарной ячейки (V), соотношение c/a для основной фазы, а также кажущаяся плотность ($\rho_{\text{экср}}$) керамики $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$

Состав	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	c/a	$\rho_{\text{экср}}$, г/см ³
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$	0,5956	0,5954	0,8417	0,2984	1,4133	5,11
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	0,5957	0,5952	0,8418	0,2985	1,4130	5,28
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	0,5953	0,5952	0,8417	0,2982	1,4141	5,57
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$	0,5913	0,5945	0,8375	0,2943	1,4164	4,92
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	0,5913	0,5945	0,8375	0,2943	1,4164	4,95
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	0,5919	0,5945	0,8379	0,2948	1,4156	4,51

Таблица 2

Величины КЛТР (α) керамики $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ при различных температурах

Состав	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$		
	$T < T^*$	$T > T^*$	T^*, K
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$	$13,0 \pm 0,7$	$20,6 \pm 1,0$	770
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	$13,0 \pm 0,7$	$19,7 \pm 1,0$	745
$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	$12,5 \pm 0,6$	$19,9 \pm 1,0$	730
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$	$11,3 \pm 0,6$	$18,1 \pm 0,9$	750
$\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	$11,9 \pm 0,6$	$17,6 \pm 0,9$	770

Усложнение вида спектров при увеличении степени замещения бария стронцием обусловлено увеличением степени тетрагонального искажения кристаллической структуры образцов (ростом соотношения c/a (табл. 1)). Таким образом, результаты РФА и ИК-спектроскопии полученной керамики находятся в хорошем согласии друг с другом.

Кажущаяся плотность спеченной керамики состава $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ изменялась в пределах $4,51\text{--}5,57 \text{ г/см}^3$ (табл. 1) и, в целом, возрастала с увеличением y . Таким образом, полученные нами результаты согласуются с выводами работ [3, 4], в соответствии с которыми введение в керамику на основе плюмбатов бария – стронция оксида свинца (PbO) улучшает ее спекаемость.

На температурных зависимостях относительного удлинения спеченной керамики наблюдали излом при $T^* = 730\text{--}770 \text{ K}$, сопровождающийся возрастанием КЛТР образцов в 1,5–1,6 раза (табл. 2), что, согласно [5], вызвано перестройкой кислородной подрешетки образцов, а также началом выделения из их структуры так называемого «слабосвязанного» кислорода. Величина КЛТР керамики $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ была меньше, чем $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ (табл. 2), что обусловлено увеличением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образцов при повышении

степени замещения бария стронцием; результаты дилатометрии согласуются с данными РФА, в соответствии с которыми увеличение содержания стронция в образцах приводит к сжатию их элементарной ячейки.

Исследованные образцы являлись полупроводниками n -типа, величина термо-ЭДС которых немонотонно изменялась при повышении температуры, достигая минимального значения вблизи $700\text{--}800 \text{ K}$ (рис. 2, а, б). Учитывая результаты работы [5], возрастание термо-ЭДС образцов при температурах выше $700\text{--}800 \text{ K}$ можно объяснить уменьшением степени окисления катионов свинца Pb^{4+} до Pb^{2+} в поверхностном слое зерен керамики, сопровождающимся выделением «слабосвязанного» кислорода из керамики в газовую фазу. Значения электропроводности и термо-ЭДС (по модулю) для образцов серии $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ были выше, чем для керамики $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$, причем максимальные значения σ и S наблюдали для керамики состава $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$.

Значения фактора мощности образцов $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ и $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ возросли, а остальных – немонотонно изменялись при увеличении температуры (рис. 2, в), причем наибольшее значение фактора мощности зафиксировано для керамики состава $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ – $1,36 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot \text{K}^2)$ при температуре 1000 K .

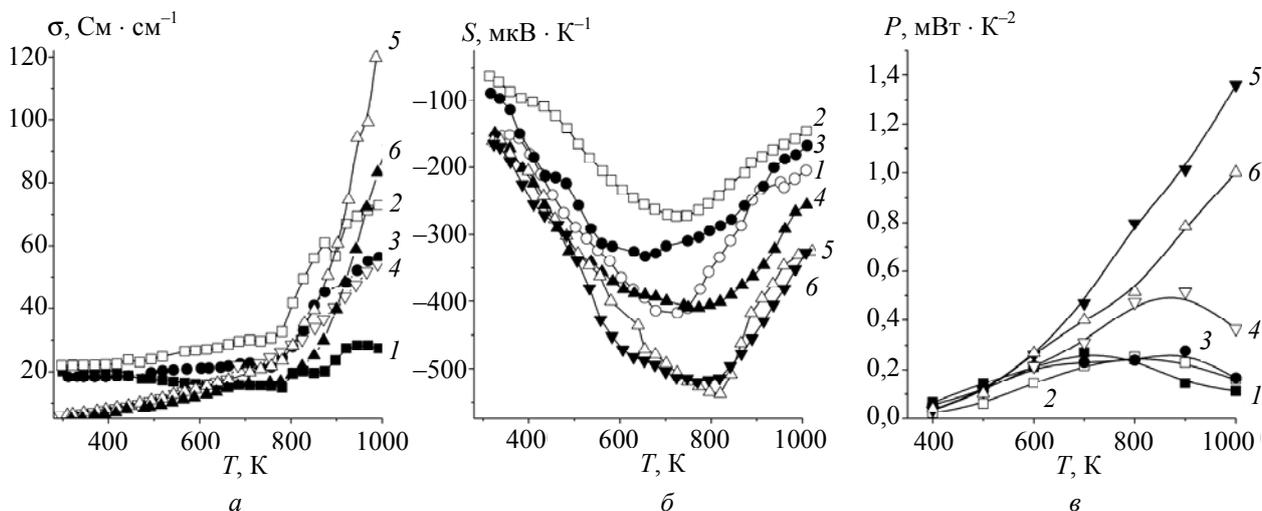


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б), фактора мощности (в) керамики $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (2), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (3), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (4), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (5), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (6)

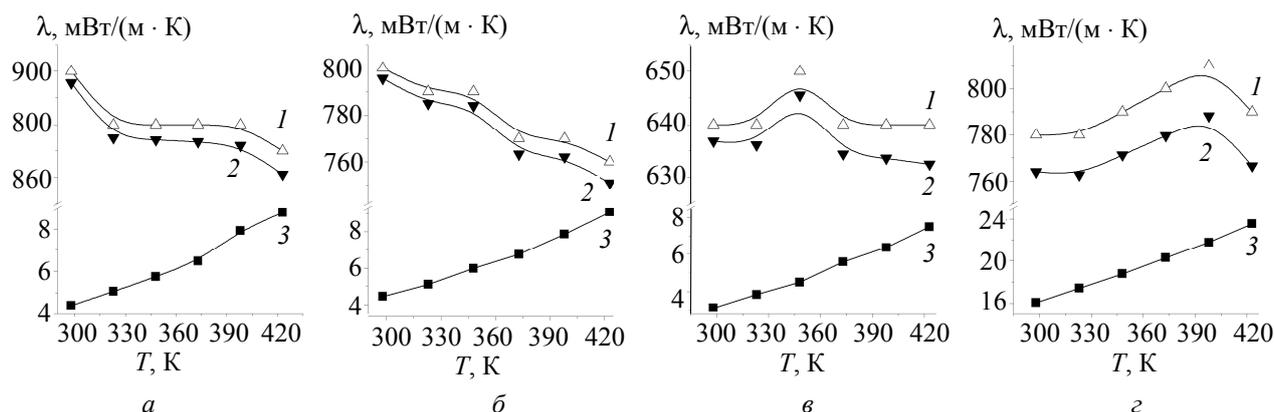


Рис. 3. Температурные зависимости общей теплопроводности (λ) (1), а также решеточного ($\lambda_{\text{реш}}$) (2) и электронного вклада в нее ($\lambda_{\text{эл}}$) (3) образцов $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (а), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (б), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (в), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (г)

Результаты измерения теплопроводности керамики $(\text{Ba,Sr})\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ приведены на рис. 3. Как видно, при увеличении температуры теплопроводность керамики $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ в целом, уменьшается, а образца $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ – возрастает. Величина λ керамики заметно снижается при увеличении содержания в ней оксида свинца и, в целом, практически не зависит от соотношения $\text{Ba} : \text{Sr}$ в образцах.

Электронная составляющая теплопроводности керамики состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ была несколько выше, чем для образцов серии $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ – $0,02\lambda < \lambda_{\text{эл}} < 0,03\lambda$ и $\lambda_{\text{эл}} \leq 0,01\lambda$ соответственно, при этом с ростом температуры во всех случаях $\lambda_{\text{эл}}$ незначительно и практически линейно возрастала. Таким образом, за счет колебаний решетки (фононов) переносится практически все тепло в образцах $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ ($\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$) и его преобладающая часть – в керамике $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ ($0,97\lambda < \lambda_{\text{реш}} < 0,98\lambda$).

На основании полученных данных были рассчитаны значения показателя термоэлектрической добротности (параметра Иоффе) исследованной керамики (ZT). Как видно из рис. 4, величина ZT керамики возрастает при увеличении температуры, причем наиболее сильный рост параметра Иоффе наблюдается для составов $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$, что, в основном, определяется характером температурной зависимости теплопроводности образцов. В исследованном интервале температур наибольшим значением показателя добротности характеризуется керамика $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$, для которой при температуре 423 К ZT составляет 0,033.

На основе керамики состава $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$ (проводник n -типа) и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ (проводник p -типа) был изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и определены рабочие характеристики этого модуля при различных температурах.

Для изготовления модуля (рис. 5, в) вначале на поверхности непроводящей керамики на осно-

ве титаната-алюмината лантана-кальция (8) размером приблизительно $0,5 \times 1,0$ см формировали серебряные контакты (7) путем вжигания серебряной пасты ($T_{\text{вжиг}} = 1073$ К, $t_{\text{вжиг}} = 15$ мин). Из массивных образцов термоэлектрической керамики ($\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$ (3) и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ (4)) вырезали бруски размером около $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ см каждый, которые затем соединяли с контактами 7 при помощи серебряной пасты, в которую для уменьшения контактного сопротивления на границе раздела фаз «Ag – оксид» добавляли ≈ 10 мас. % порошка припекаемого оксида (5 и 6 для $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+8}$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ соответственно). Полученное изделие вносили в печь электроннагрева и выдерживали в ней при 1073 К до образования прочных межфазных контактов.

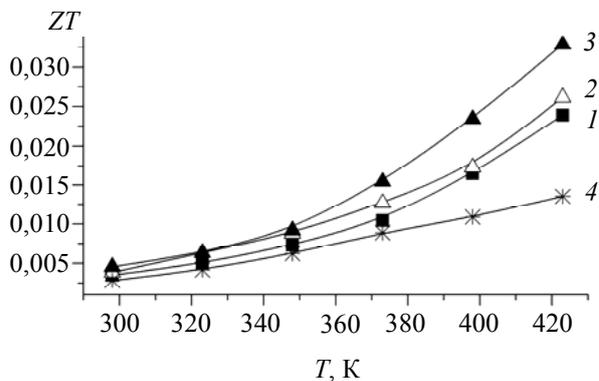


Рис. 4. Температурная зависимость показателя термоэлектрической добротности керамики $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (2), $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (3), $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (4)

Выходное напряжение модуля (U_0) измеряли при отсутствии тока во внешней цепи при помощи высокоомного вольтметра; сопротивление модуля (с учетом внешних токоподводов) определяли по методу вольтметра-амперметра. Горячую сторону модуля помещали в печь электроннагрева, а холодную охлаждали при помощи смеси воды со льдом.

Выходное напряжение модуля (U_0) возрастало при увеличении температуры (рис. 5, а), достигая максимального значения $U_0 = 130$ мВ при $T_r = 770$ К, а его величина соответствовала ожидаемой: $U_0 \approx (S_p - S_n)(T_r - T_x)$, где S_p и S_n – средние значения термо-ЭДС p - и n -ветвей модуля в интервале температур $T_x - T_r$, где T_x и T_r – температуры холодной и горячей стороны модуля соответственно.

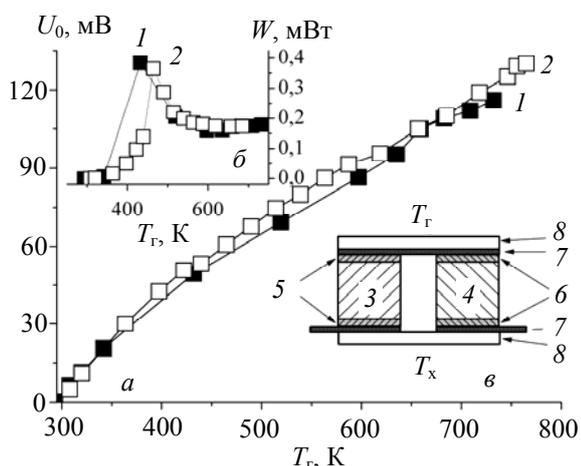


Рис. 5. Зависимость выходного напряжения (а) и мощности (б) термоэлектрического модуля от температуры горячей спая (1 – первый цикл; 2 – второй цикл), а также схема термоэлектрического модуля (3 – керамика $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$; 4 – керамика $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$; 5 – композит $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2} - \text{Ag}$; 6 – композит $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2 - \text{Ag}$; 7 – серебряные контакты; 8 – керамика титаната-алюмината лантана-кальция; T_r и T_x – температуры горячей и холодной стороны модуля соответственно)

Мощность модуля немонотонно изменялась с ростом температуры и была максимальной при $T_r = 400\text{--}500$ К – 370 мкВт (рис. 5, б), что соответствует удельной мощности модуля 315 мкВт \cdot г $^{-1}$ или $1,2$ мВт \cdot см $^{-3}$. Значения U_0 и W модуля воспроизводились при неоднократном его термоциклировании (на рис. 5 приведены данные, полученные в процессе двух первых циклов нагрева-охлаждения модуля); таким образом, изготовленный нами опытный образец демонстрирует устойчивые во времени характеристики.

Малая мощность модуля обусловлена высокими значениями его электросопротивления, что, по всей видимости, связано с высокими значениями контактного сопротивления на границе раздела фаз «оксид – Ag». Таким образом, повышения рабочих характеристик модуля можно добиться за счет улучшения морфологии межфазных границ «оксид – металл», чего можно достичь, например, за счет изменения составов контактных слоев модуля 5 и 6 (рис. 5, в) или условий формирования

межфазных границ (температура и время вжигания контактов и т. д.).

Заключение. Твердофазным методом получена керамика состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ и $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ ($y = 0,00; 0,10; 0,20$), определен ее фазовый состав, изучены кристаллическая структура, физико-химические и термоэлектрические свойства. Выделены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения ее фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности. Проанализировано влияние степени замещения бария стронцием, а также количества избыточного оксида свинца в образцах на спекаемость керамики и ее характеристики. Показано, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками при высоких температурах обладает керамика состава $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ ($P_{1000} = 1,36$ мВт/(м \cdot К 2), а при температурах, близких к комнатной, – образец $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ ($ZT_{423} = 0,033$). На основе керамики $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Pb}_{1,1}\text{O}_{3+\delta}$ (проводник n -типа) и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ (проводник p -типа) изготовлен опытный образец термоэлектрического модуля и установлены его рабочие характеристики (выходное напряжение и мощность) при различных температурах.

Авторы благодарят Л. Е. Евсееву (ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси) за измерение теплопроводности образцов и Н. С. Красуцкую (БГТУ) за предоставление керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X10M-026).

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Yasukawa, M. A promising oxide material for high-temperature thermoelectric energy conversion: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ solid solution system / M. Yasukawa, N. Murayama // Mat. Sci. & Eng. – 1998. – B54. – P. 64–69.
3. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
4. Чицова, Е. А. Влияние катионной нестехиометрии на свойства метаплюмбата стронция / Е. А. Чицова, Д. В. Пилипчук, А. И. Клындюк // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 61–64.
5. Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе VPbO_3 при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 482–488.

Поступила 03.03.2012