

УДК 666.654

А. И. Клындюк¹, И. В. Мацукевич¹, Н. С. Красуцкая¹, Л. Е. Евсеева², С. А. Танаева²,
Е. А. Чижова¹

ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА БАЗЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ

¹ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13^А,
220006 Минск, Беларусь*

kai@bstu.unibel.by

² *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15,
220072 Минск, Беларусь*

Тепло, выделяющееся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта, может быть непосредственно и эффективно конвертировано в электроэнергию с помощью термоэлектродгенераторов (ТЭГ). Для создания ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся одновременно высокими значениями электропроводности и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, а для ТЭГ, функционирующих при высоких температурах на воздухе, также термической стабильностью и устойчивостью к окислению атмосферным кислородом.

Комплексом указанных свойств обладают слоистые кобальтиты (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{9-\delta}$ и др.), причем функциональные свойства этих оксидов могут быть значительно улучшены при частичном замещении катионов в их структуре [1].

В данной работе изучено влияние частичного замещения кальция редкоземельными элементами (РЗЭ) и кобальта *3d*- и другими металлами на структуру и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (*Ln* – РЗЭ) и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ (*M* – *3d*-металл, Mo, W, Bi, Pb). Керамические образцы $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали цитратным [2], а $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ – твердофазным методом [3]. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Тепловое расширение, теплопроводность (λ), электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [2, 3]. Электронный ($\lambda_{\text{эл}}$) и решеточный ($\lambda_{\text{реш}}$) вклады в теплопроводность образцов определяли по формулам $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$ (L – число Лоренца, $L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²). Значения фактора мощности (P) и безразмерного показателя термоэлектрической добротности (ZT) керамики находили по уравнениям $P = S^2\sigma$, $ZT = P/\lambda$.

Полученные материалы были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру несоизоморфного $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [4] и гексагонального $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [5] с параметрами кристаллической структуры $a = 0.4843\text{--}0.4879$, $b_1 = 0.4555\text{--}0.4574$, $b_2 = 0.2812\text{--}0.2835$, $c = 1.083\text{--}1.093$ нм, $\beta = 98.36\text{--}98.77^\circ$ и $a = 0.2820\text{--}0.2852$, $c = 1.089\text{--}1.104$ нм для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ соответственно; при этом размеры элементарной ячейки фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уменьшались при уменьшении радиуса замещающего катионы кальция катиона РЗЭ и были наибольшими для оксидов $\text{Ca}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Величина коэффициента линейного термического расширения изменялась в пределах $(11.6\text{--}12.9) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $(12.5\text{--}16.2) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ для слоистых кобальтитов кальция и

натрия соответственно, в целом, уменьшаясь при замещении кальция РЗЭ в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и увеличиваясь при замещении кобальта другими металлами в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$.

Согласно результатам измерений электрофизических свойств, исследованные кобальтиты являются проводниками p -типа ($S > 0$), характер проводимости которых был полупроводниковым ($\partial\sigma/\partial T > 0$) для фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и металлическим ($\partial\sigma/\partial T < 0$) для производных кобальтита натрия. Значения фактора мощности слоистых кобальтитов возрастали при увеличении температуры и для исследованных твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ были соответственно в 1.5–3 и 2–6.2 раза выше, чем для незамещенных фаз $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, достигая наибольших значений для составов $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 0.29$ мВт/(м·К²)) и $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1100} = 0.27$ мВт/(м·К²)), $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{O}_2$ ($P_{1100} = 0.91$ мВт/(м·К²)) и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ ($P_{1100} = 1.22$ мВт/(м·К²)), что, главным образом, определяется высокими значениями термо-ЭДС этих образцов.

Теплопроводность керамики $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ изменялась в пределах 0.70–0.85 Вт/(м·К), заметно уменьшаясь при частичном замещении кальция РЗЭ вследствие уменьшения $\lambda_{\text{реш}}$, которая для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ была на 3–15% меньше, чем для незамещенной фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Значения λ кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ были несколько выше (0.8–1.1 Вт/(м·К)) и также уменьшались при замещении кобальта другими металлами, главным образом, за счет уменьшения $\lambda_{\text{реш}}$, которая для твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ была на 9–20% ниже, чем для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$.

Параметр Иоффе (ZT) исследованных оксидов увеличивался с ростом температуры и для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ был значительно выше, чем для незамещенных кобальтитов кальция и натрия. Максимальные значения ZT при температуре 1100 К, по оценке, составляют ≈ 0.4 для фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Er}, \text{Tb}$) и 1.2 для твердого раствора $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$, что в 4 и 1.2 раза выше, чем для незамещенных кобальтитов кальция и натрия соответственно.

Высокие значения термоэлектрических показателей (P и ZT) полученных нами кобальтитов позволяют рассматривать их в качестве эффективных термоэлектрических материалов для высокотемпературной термоэлектроконверсии.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02), а также при поддержке Министерства образования Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X12M-039).

- [1] Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India. – 2002. – 255 p.
- [2] Мацукевич И. В. Влияние метода получения на микроструктуру и физико-химические свойства кобальтитов $(\text{Ca}, \text{V})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / И. В. Мацукевич, А. И. Клындюк // Труды БГТУ, №3: Хим. и технол. неорг. мат. и в-в. – Вып. XX. – 2012. – С. 42–47.
- [3] Красуцкая Н. С. Влияние содержания натрия на свойства слоистого кобальтита Na_xCoO_2 ($0.53 \leq x \leq 0.98$) / Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева // Весці НАН Б. Сер. хім. наук. – 2012. – №1. – С. 11–15.
- [4] Masset A. C. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // A. C. Masset [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000–I. – V. 62. – № 1. – P. 166–175.
- [5] Fouassier C. Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na_xCoO_2 . Le système cobalt-oxygène-sodium // C. Fouassier [et al.] // J. of Solid State Chem. – 1973. – Vol. 6. – P. 532–537.