

УДК 537.31/.32+536.413+666.654

Е. А. Чижова, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);**Д. В. Филиппчук**, студент (БГТУ);**А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СВОЙСТВА МЕТАПЛОМБАТА СТРОНЦИЯ

Получена керамика на основе метапльомбата стронция (SrPbO_3) с различным соотношением стронция и свинца ($0,77 \leq \text{Sr} : \text{Pb} \leq 1,3$). Исследованы кристаллическая структура и микроструктура полученных материалов, на воздухе в интервале температур 300–1100 К изучены их тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Рассчитаны значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР), энергии активации электропроводности и фактора мощности керамики. Установлено, что увеличение содержания оксида свинца в шихте приводит к улучшению спекаемости образцов, уменьшению их КЛТР и увеличению фактора мощности. Максимальным значением фактора мощности характеризуется керамика $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3+\delta}$, что позволяет рассматривать ее как перспективную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков.

The ceramics based on the strontium metaplumbate (SrPbO_3) having different strontium and lead relation ($0,77 \leq \text{Sr} : \text{Pb} \leq 1,3$) had been prepared. The crystal structure and microstructure of the samples prepared had been investigated and their thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF in air within 300–1100 K had been studied. The values of the linear thermal expansion coefficient (LTEC), activation energy of electrical conductivity and power factor of oxide ceramics had been calculated. It had been determined, that increasing of the lead oxide content in the schist led to the improvement of the sintering ability of the samples, decreasing of their LTEC values and increasing of their power factor values. The maximal value of the power factor possess the ceramics $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3+\delta}$ that allow us to consider its as prospective base for the development of the new oxide thermoelectrics.

Введение. Перспективными материалами для разработки термоэлектрических генераторов, функционирующих на воздухе при высоких температурах, являются оксиды ввиду их высокой термической и химической устойчивости. Перовскитные метапльомбаты бария – стронция являются потенциальной основой для разработки новых оксидных термоэлектриков *n*-типа [1], поэтому разработка путей улучшения их термоэлектрических свойств представляет научный и практический интерес.

Согласно [2], наиболее высокими термоэлектрическими показателями (фактором мощности P и показателем добротности ZT) в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ характеризуются твердые растворы $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ и $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ (P_{\max} для температурного интервала от 700 до 900 К составляет около $400 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, ZT_{\max} приблизительно равен 0,13 при $T = 673 \text{ К}$) и SrPbO_3 (P_{\max} для температурного интервала от 1000 до 1050 К составляет около $380 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$). Введение избытка оксида свинца в керамику на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ приводит к значительному увеличению ее фактора мощности (P_{\max} составляет примерно $720\text{--}770 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при температуре от 700 до 750 К для $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{PbO}_3$ и $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{PbO}_3$ [3]), вследствие чего варьирование катионного состава можно рассматривать как эффективный спо-

соб улучшения термоэлектрических свойств этих материалов.

В данной работе изучено влияние катионного состава на структуру, микроструктуру, фазовый состав, тепловое расширение и термоэлектрические свойства керамики на основе метапльомбата стронция (SrPbO_3).

Методика эксперимента. Для получения керамики на основе метапльомбата стронция использовали шихту из SrCO_3 (ч.) и PbO (ч.д.а.), взятых в различных молярных соотношениях (1,3 : 1; 1,2 : 1; 1,1 : 1; 1,05 : 1; 1 : 1; 1 : 1,05; 1 : 1,1; 1 : 1,2; 1 : 1,3), которую смешивали при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), после чего прессовали в таблетки 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 на мельнице Pulverizette 6.0 и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе в течение 26 ч при температуре 1123 К. Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им формы прямоугольных параллелепипедов.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), CuK_α -излучение).

Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экс}}$) определяли по их массе и геометрическим размерам. Относительное удлинение, удельную электропроводность и термо-ЭДС керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [4, 5]. Значение фактора мощности керамики рассчитывали, исходя из значений коэффициента термо-ЭДС (S) и электропроводности (σ), по формуле

$$P = S^2 \cdot \sigma.$$

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии синтеза однофазными оказались образцы состава $\text{Sr}_{1,05}\text{PbO}_{3,05}$ ($\text{SrPb}_{0,95}\text{O}_{2,90}$), SrPbO_3 и $\text{SrPb}_{1,05}\text{O}_{3,1}$ ($\text{Sr}_{0,95}\text{PbO}_{2,95}$). На рентгенограммах образцов с соотношением $\text{Sr} : \text{Pb} > 1,05$ наблюдались линии примесной фазы Sr_2PbO_4 , интенсивность которых уменьшалась при уменьшении содержания стронция. На рентгенограммах образцов с соотношением $\text{Pb} : \text{Sr} > 1,05$ наблюдались линии, принадлежащие оксиду свинца (PbO) (рис. 1). Таким образом, однофазные образцы метапльомбата стронция образуются не только для стехиометрического состава (SrPbO_3), но и для составов с некоторым недостатком оксидов стронция или свинца ($\text{Sr}_{0,95}\text{PbO}_{2,95}$, $\text{SrPb}_{0,95}\text{O}_{2,90}$).

Тот факт, что метапльомбат стронция имеет ненулевую область гомогенности по оксидам стронция и свинца, хорошо согласуется с литературными данными [7, 8], согласно которым структура перовскита сохраняется при образовании до 5–10% катионных вакансий в его подрешетке. Основная фаза керамики – метапльомбат стронция – имела орторомбически искаженную структуру перовскита с параметрами ре-

шетки $a = 0,581\text{--}0,586$ нм, $b = 0,595\text{--}0,596$ нм, $c = 0,832\text{--}0,833$ нм, что близко к значениям, полученным в [9] для фазы SrPbO_3 : $a = 0,586270$ нм, $b = 0,595440$ нм, $c = 0,83293$ нм.

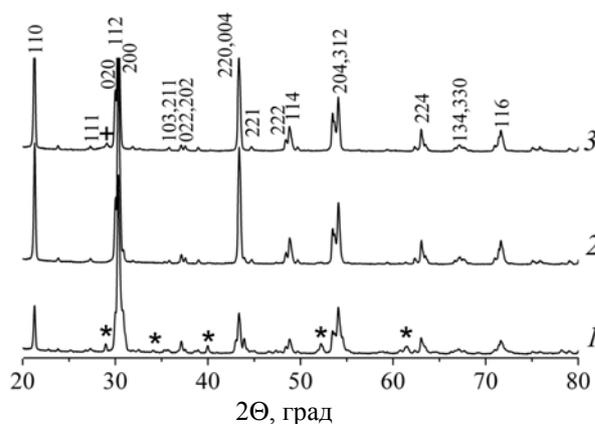


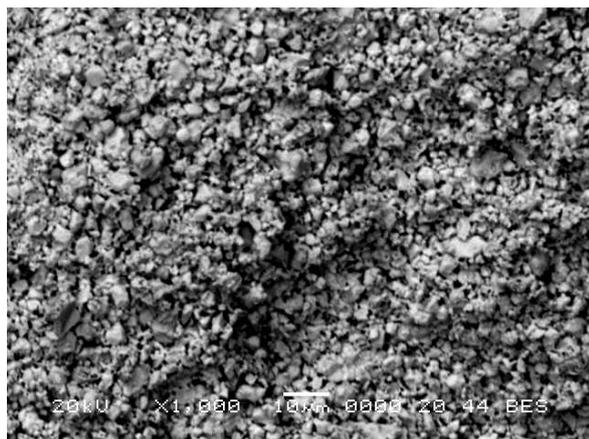
Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков метапльомбата стронция состава $\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$ (1), SrPbO_3 (2), $\text{SrPb}_{1,3}\text{O}_{3,6}$ (3): * – фаза Sr_2PbO_4 ; + – фаза PbO

Кажущаяся плотность спеченных образцов изменялась в пределах 4,38–6,42 г/см³ (таблица), возрастала при увеличении соотношения $\text{Pb} : \text{Sr}$ в исходной шихте и достигала максимальных значений для неоднородных образцов, содержащих помимо основной фазы – метапльомбата стронция – оксид свинца (PbO), из чего можно заключить, что введение последнего в керамику приводит к резкому улучшению ее спекаемости.

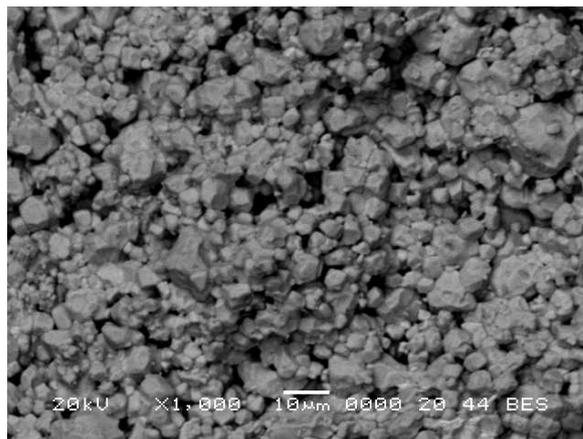
Как видно из рис. 2, зерна керамики имели изометрическую форму, а их размер возрастал при увеличении соотношения $\text{Pb} : \text{Sr}$ в исходной шихте и изменялся от 1–2 мкм для богатых оксидом стронция и до 10 мкм для богатых оксидом свинца образцов.

Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$), коэффициент линейного термического расширения (α), энергия активации проводимости (E) керамики на основе метапльомбата стронция

Состав	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	E , эВ			T_1 , К	T_2 , К
			$T < T_1$	$T_1 < T < T_2$	$T_2 < T$		
$\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$	4,38	13,9	0,055	0,223	0,635	470	815
$\text{Sr}_{1,2}\text{PbO}_{3,2}$	4,73	14,4	0,091	0,424	0,357	625	770
$\text{Sr}_{1,1}\text{PbO}_{3,1}$	4,86	14,5	0,045	0,192	0,801	470	835
$\text{Sr}_{1,05}\text{PbO}_{3,05}$	4,91	13,9	0,028	0,218	0,523	510	720
SrPbO_3	4,97	12,6	0,048	0,126	0,927	510	765
$\text{SrPb}_{1,05}\text{O}_{3,1}$	5,19	–	0,063	0,204	1,150	390	770
$\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$	6,42	–	0,050	0,201	0,401	510	750
$\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$	6,62	11,6	0,056	0,180	0,561	495	760
$\text{SrPb}_{1,3}\text{O}_{3,6}$	6,14	12,8	0,048	0,201	0,618	480	765



а



б

Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности керамических образцов $\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$ (а) и $\text{SrPb}_{1,3}\text{O}_{3,6}$ (б), спеченных при 1123 К

На дилатометрических кривых (зависимостях $\Delta l / l_0 = f(T)$) спеченной керамики не было обнаружено выраженных аномалий, а среднее значение ее коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) в исследованном интервале температур изменялось в пределах от $11,6 \cdot 10^{-6}$ до $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (таблица) и несколько уменьшалось с ростом соотношения $\text{Pb} : \text{Sr}$ в образцах. Как видно, данные дилатометрии и денситометрии хорошо согласуются друг с другом, а найденные нами значения КЛТР керамики на основе метаплумбата стронция близки к значениям, полученным для фаз SrPbO_3 ($\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$) в работе [5]: $10,4 (12,1) \cdot 10^{-6}$ и $14,3 (13,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для интервалов температур 300–600 и 800–1000 К соответственно.

Температурная зависимость удельной электропроводности керамики носила полупроводниковый характер (рис. 3, а), при этом рост содержания оксида свинца в образцах приводил к некоторому увеличению их электропроводности. Аномалия в виде минимума на зависимости $\sigma = f(T)$ для исследованных образцов в области температур 700–800 К, в соответствии с результатами [5], может быть объяснена восстановлением части катионов свинца Pb^{4+} до Pb^{2+} в поверхностном слое зерен керамики, сопровождающимся выделением «слабосвязанного» кислорода из керамики в газовую фазу. Значения энергии активации электропроводности (E) керамики для различных температурных интервалов, рассчитанные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, представлены в таблице. Близость значений E для всех исследованных образцов (как одно-, так и неоднородных) указывает на то, что их проводимость лимитирована, в основном, переносом заряда в объеме зерен основной фазы – метаплумбата стронция, а возрастание σ образцов с ростом содержания в них оксида свинца обусловлено не изменением меха-

низма проводимости, а увеличением концентрации основных носителей заряда – электронов.

Коэффициент термо-ЭДС для оксидной керамики на основе плумбата стронция различного состава в интервале температур 300–1100 К был отрицательным (рис. 3, б), из чего можно сделать вывод о том, что основными носителями заряда в этих материалах являются электроны, т.е. они являются полупроводниками n -типа. На температурной зависимости коэффициента Зеебека образцов в области температур 750–850 К наблюдается аномалия в виде минимума, связанная, вероятно, с теми же причинами, что и аномалия на температурной зависимости электропроводности. Абсолютная величина S керамики несколько увеличивается при увеличении содержания в ней оксида стронция, т.е. изменяется антибатно электропроводности. Результаты исследования электрофизических свойств керамики хорошо согласуются между собой: известно, что увеличение концентрации основных носителей заряда в униполярных полупроводниках приводит к увеличению их электропроводности и уменьшению термо-ЭДС. Значения термо-ЭДС полученной в настоящей работе керамики на основе метаплумбата стронция аномально высоки (по модулю), что, вероятно, обусловлено их микрогетерогенностью.

Величина фактора мощности исследованной керамики возрастала при увеличении температуры и содержания в образцах оксида свинца (рис. 3, в). Как видно из рис. 3, в, значения P для керамики, содержащей избыток оксида свинца по сравнению со стехиометрическим, при $T > 600 \text{ K}$ превышают $1 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, при этом максимальной величиной фактора мощности обладает образец состава $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$, для которого P_{1000} составляет приблизительно $7 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, что значительно выше фактора мощности для оксида $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$ при сопоставимой температуре (P_{1073} около $3 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) [10].

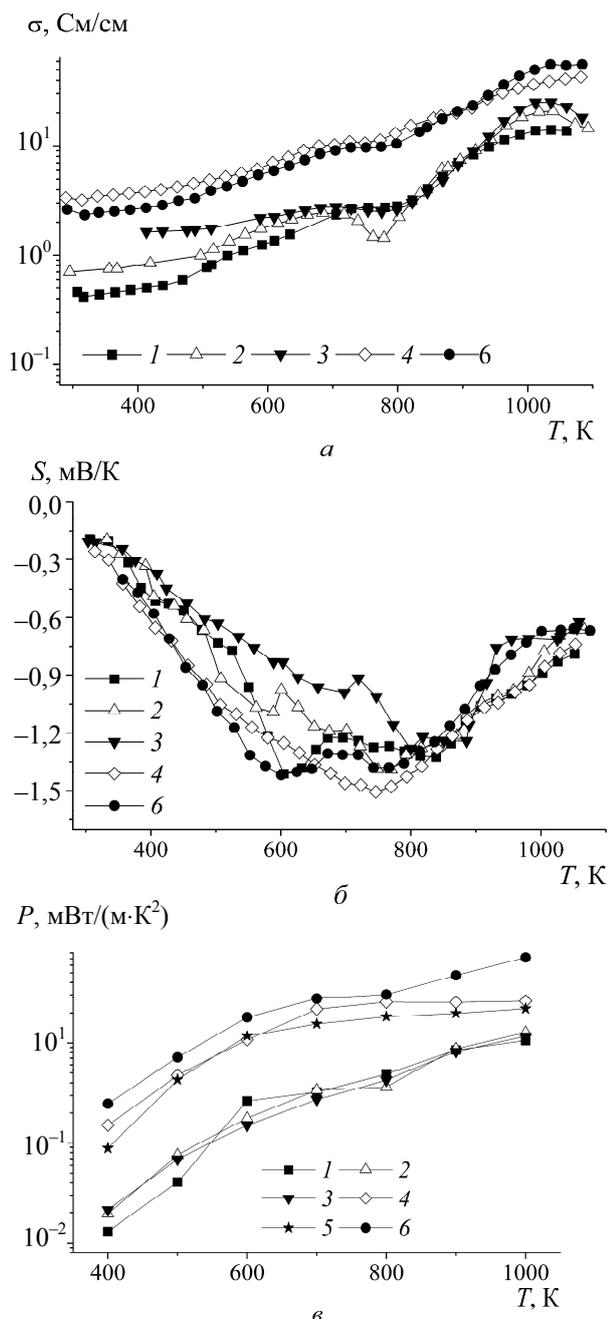


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) метапловбатов стронция $\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$ (1), $\text{Sr}_{1,1}\text{PbO}_{3,1}$ (2), SrPbO_3 (3), $\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{3,2}$ (4), $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ (5), $\text{SrPb}_{1,3}\text{O}_{3,6}$ (6)

Большие значения фактора мощности керамики $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ обусловлены высокими значениями ее термо-ЭДС, которые обусловлены гетерогенностью образцов.

Таким образом, результаты данной работы позволяют рассматривать керамику $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков *n*-типа, а метод создания фазовой неоднородности рекомендовать в качестве способа улучшения термоэлектрических характеристик оксидной керамики.

Заключение. В работе синтезированы образцы керамики на основе метапловбата стронция. Установлено, что все исследованные материалы являются полупроводниками *n*-типа; увеличение содержания оксида свинца в шихте приводит к улучшению спекаемости образцов, уменьшению их КЛТР и увеличению фактора мощности. Максимальным значением фактора мощности характеризуется керамика $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$, что позволяет рассматривать ее как перспективную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков.

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, 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. B54*. – 1998. – P. 64–69.
3. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // *Термоэлектричество*. – 2009. – № 3. – С. 76–84.
4. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства керамики на основе пловбата бария / А. И. Клындюк, Н. В. Сазанович, Е. А. Чижова // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в*. – 2009. – Вып. XVII. – С. 58–60.
5. Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // *Неорган. материалы*. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 482–488.
6. Positive Temperature Coefficient of Resistivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3-\delta}$ Ceramics / H. Nagamoto [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76, No. 8. – С. 2053–2058.
7. Кольцова, Т. Н. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Т. Н. Кольцова, Г. Д. Нипан // *Журнал неорганич. химии*. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947.
8. Чижова, Е. А. Термическое расширение, электротранспортные и магнитные свойства слоистого феррокупрата иттрия-бария с недостатком катионов / Е. А. Чижова, А. И. Клындюк // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2009. – № 2. – С. 10–14.
9. Fu, W. T. A comparative study on the structure of APbO_3 (A = Ba, Sr) / W. T. Fu, D. J. W. Ijdo // *Solid State Commun.* – 1995. – Vol. 95, No. 9. – P. 581–585.
10. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 419. – P. 213–219.

Поступила 03.03.2011