

УДК 537.31+537.32+54–165+666.654

Студ. М.Э. Слижевская

Науч. рук.: доцент А. И. Клындюк

(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА-КАЛЬЦИЯ**

Термоэлектрогенератор — это техническое устройство, предназначенное для преобразования тепловой энергии в электричество. Простейшее термоэлектрическое устройство состоит из соединенных полупроводников *n*- и *p*- типа проводимостей.

Перспективными материалами для эффективной высокотемпературной термоэлектродонверсии на воздухе являются оксиды, характеризующиеся наряду с высокой термоэлектрической добротностью высокой термической и химической стабильностью.

В настоящее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки оксидных термоэлектриков *p*-типа рассматриваются слоистые кобальтиты натрия [1], кальция [2] и висмута-кальция [3], поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью.

Имеющиеся в литературе данные относительно катионного состава слоистого кобальтита висмута-кальция противоречивы, поэтому целью работы было изучение влияния содержания оксида кобальта на физико-химические свойства керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , с целью нахождения материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками.

Керамические образцы состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8$ ) были синтезированы при помощи метода твердофазных реакций из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на воздухе при температурах 1023–1073 К.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре. Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений в интервале частот 200–1500  $\text{cm}^{-1}$  записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet. Исследование однородности полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610 LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED22-01. Термическое расширение керамических образцов в интервале температур 300–1100 К исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре.

Согласно результатам РФА, керамика состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  была однофазной. На дифрактограммах порошков номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.5, 1.0$ ) присутствовали рефлексы трех фаз –  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , слоистого кобальтита висмута–кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , а также неизвестной фазы; с ростом  $x$  содержание  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  в образцах уменьшалось, а  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  – увеличивалось, при этом в керамике номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 2.0, 2.8$ ) основной фазой выступал  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (рисунок 1а).

Таблица – Значения параметров кристаллической структуры фаз керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8$ )

$x$	Фаза	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °
0	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$	1.01	1.01	1.05	116.9	107.14	92.89
0.5	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$	1.01	1.02	1.05	117.1	107.22	92.83
	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4912	0.4755	1.471	–	93.20	–
1.0	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$	1.00	1.01	1.05	116.7	107.0	92.86
	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4914	0.4766	1.468	–	93.15	–
1.7	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4900	0.4773	1.469	–	93.71	–
2.0	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4894	0.4765	1.469	–	93.74	–
2.8	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$	0.4896	0.4775	1.469	–	93.83	–

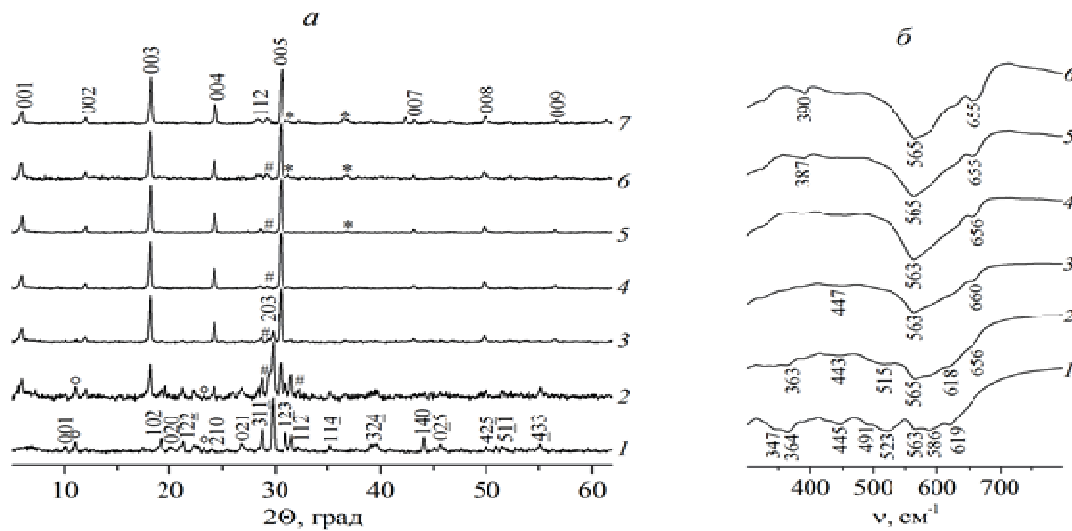


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $x = 0.0$  (1),  $0.5$  (2),  $1.0$  (3),  $1.7$  (4),  $2.0$  (5),  $2.8$  (6),  $5.3$  (7)

Как видно из рисунка 1б, на ИК-спектрах поглощения слоистых кобальтитов номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.5, 1.0$ ) наблюда-

ли выраженные полосы поглощения с экстремумами при 363, 443 (447), 515, 618  $\text{см}^{-1}$  и 563 (565), 656 (660)  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{Bi-O}$ ,  $\text{Co-O}$  и  $\text{Ca-O}$  связей основных фаз –  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  соответственно. На ИК-спектрах поглощения слоистых оксидов номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 2.0, 2.8$ ) кроме полос основной фазы слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  наблюдались полосы примесной фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 378 (390)  $\text{см}^{-1}$ .

Температурные зависимости относительного удлинения изученных образцов в интервале температур 300–1100 К (рисунок 2а) были линейными, а величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась с ростом  $x$  и была наименьшей –  $9,70 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  – для керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ .

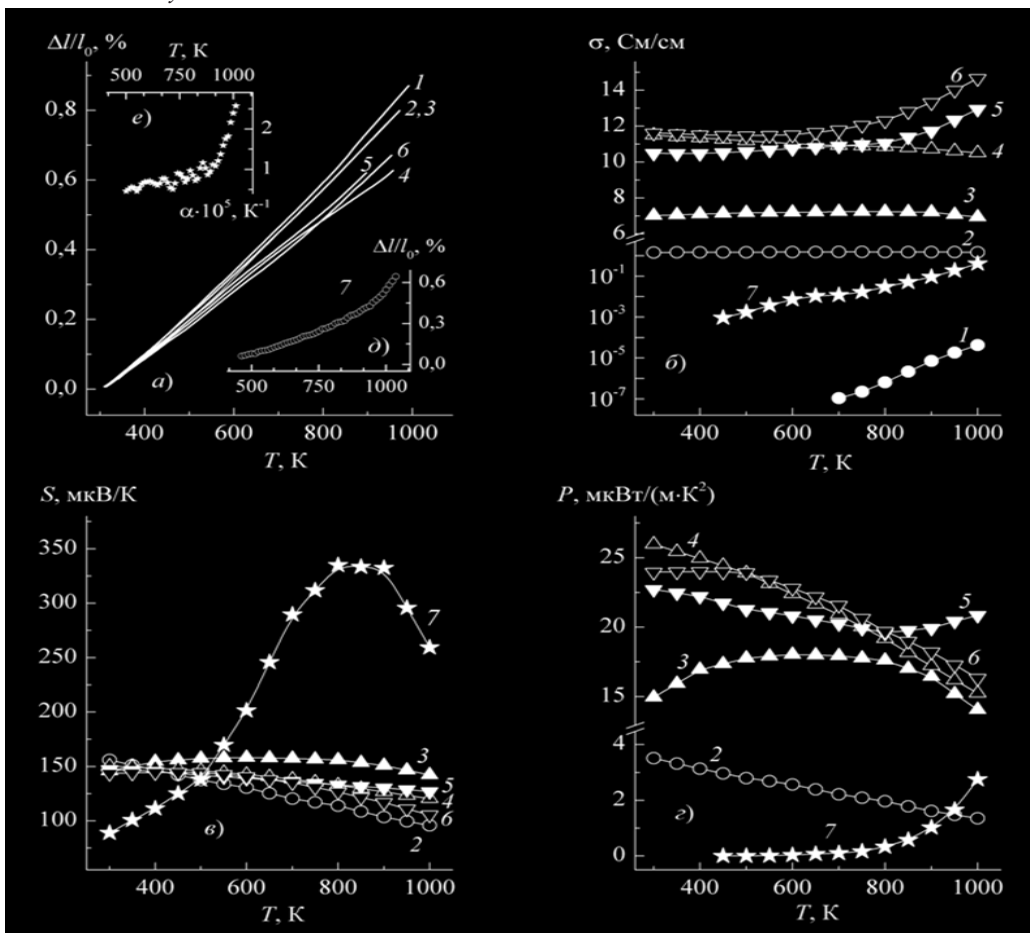


Рисунок 2 - Температурные зависимости относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) (а, д), электропроводности ( $\sigma$ ) (б), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (в) и фактора мощности ( $P$ ) (г) спеченной керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_y$  (2),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (4),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  (5),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  (б) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7). На врезке (е) дана температурная зависимость истинного ТКЛР фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Электропроводность образцов незначительно изменялась при увеличении температуры, при этом зависимость электропроводности от температуры для материалов с высоким содержанием оксида кобальта ( $x = 2.0, 2.8$ ) носила полупроводниковый характер, для состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  – металлический, а для керамики с низким содержанием оксида кобальта ( $x = 0.5, 1.0$ ) вблизи 700 К характер проводимости изменялся от полупроводникового к металлическому; величина электропроводности изученных материалов, в целом, возрастала с ростом  $x$  и была наибольшей для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  – 14,7 См/см при 1000 К.

Значения фактора мощности керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  во всем исследованном интервале температур были очень невелики и не превышали 4 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов величина фактора мощности в интервале температур 300–1000 К изменялась в пределах 15–25 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), причем наибольшие значения фактора мощности демонстрировала керамика состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ .

**Выводы.** По совокупности показателей наиболее перспективной основой для разработки новых эффективных термоэлектриков среди исследованных материалов является кобальтит висмута–кальция состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , характеризующийся низким значением ТКЛР и высокими значениями фактора мощности в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов»), задание 1.26).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Terasaki, I. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals / I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura // Phys. Rev. B. – 1997–II. Vol. 56, № 20. – P. R12685–R12687.
2. 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. Vol. 62, № 1. – P. 166–175.
3. Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ceramics / Sh. Rasekh [et al.] // Bol. Soc. Esp. Ceram. – 2010. – Vol. 49, № 1. – P. 89–94.