

УДК 549.324.41: 537.323

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА ДЛЯ НОВЫХ ОКСИДНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ

А.И. Клындюк

*доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии
Белорусского государственного технологического университета к.х.н.*

Е.А. Чижова

*доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии
Белорусского государственного технологического университета к.х.н.*

С.В. Шевченко

*ассистент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии
Белорусского государственного технологического университета к.х.н.*

Теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразована в электрическую энергию с помощью термоэлектродгенераторов (ТЭГ), для создания которых необходимы так называемые термоэлектрические материалы (термоэлектрики) – материалы, характеризующиеся одновременно высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ). Эффективность преобразования теплоты в электроэнергию в термоэлектриках характеризуют при помощи параметра Иоффе (ZT) $ZT = (S^2 T \sigma) / \lambda = PT / \lambda$ (T – абсолютная температура) и фактора мощности $P = S^2 \sigma$ (для практического применения необходимо, чтобы для термоэлектрика выполнялось условие $ZT > 1$).

Со второй половины XX в. известны и используются для создания ТЭГ и термоэлектрических охлаждающих батарей (ТОБ) материалы на основе теллуриды висмута, сурьмы (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) и их твердые растворы), а также силициды железа и других металлов (FeSi_2 , $\text{Mg}_2(\text{Si,Ge})$ и др.) [1]. Эти материалы содержат токсичные, малодоступные и дорогостоящие компоненты, а также неустойчивы на воздухе при высоких температурах, что не позволяет использовать их для конверсии так называемого высокопотенциального тепла в высокотемпературных ТЭГ.

Указанных недостатков лишены оксидные термоэлектрики, широкое исследование которых началось после обнаружения И. Терасаки

с сотр. высокой термоэлектрической эффективностью у монокристаллов NaCo_2O_4 [2]. В качестве материалов для *n*-ветвей высокотемпературных ТЭГ рассматриваются твердые растворы на основе CaMnO_3 , SrTiO_3 , $(\text{Ba,Sr})\text{PbO}_3$ и др., тогда как перспективной основой для *p*-ветвей таких ТЭГ являются слоистые (триангулярные) кобальтиты различных структурных типов (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ и др.), объединяющим признаком которых является наноблочный характер структуры, содержащей слои $[\text{CoO}_2]$, отвечающие за высокую электропроводность и термо-ЭДС этих сложных оксидов [3].

На протяжении последних десяти лет на кафедре физической, коллоидной и аналитической химии проводится систематическое исследование кристаллической структуры, микроструктуры, электро-транспортных, теплофизических и термоэлектрических (функциональных) свойств однофазных и композиционных материалов на основе слоистых кобальтитов различных типов (Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Me}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr, Ca}$; $x = 2,0; 1,8; 1,7$), $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$), перспективных для практического использования в высокотемпературных ТЭГ, а также разработка и исследование эффективных высокотемпературных термоэлектриков на основе полученных соединений. Для улучшения термоэлектрических свойств оксидной керамики были использованы различные подходы: варьирование катионного состава (включая изо- и гетеровалентное (в т.ч. комплексное) замещение катионов в различных катионных подрешетках их кристаллической структуры), использование различных методов синтеза (метод твердофазных реакций, метод соосаждения, золь-гель метод и др.), варьирование термической предыстории (спекание в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода), а также введение в синтезируемые материалы в качестве примесных фаз различных простых и сложных оксидов металлов.

В результате проведенных исследований были разработаны физико-химические основы технологии получения термоэлектрической керамики с улучшенными функциональными характеристиками на основе слоистых кобальтитов натрия (Na_xCoO_2), кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) и др., а также синтезирован ряд материалов, перспективных для непосредственного использования в высокотемпературных ТЭГ, а также других устройствах современной электроники.

Так, установлено, что увеличение содержания натрия в Na_xCoO_2 , а также частичное гетеровалентное замещение ионов кобальта в его структуре позволяет получить термоэлектрики с улучшенными характеристиками, пригодными для практического использования в каче-

стве материалов *p*-ветвей высокотемпературных ТЭГ (для $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ при температуре 1100 К $ZT = 1,57$ [4]; для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{CoO}_2$ значения P_{1100} составляют 0,917 и 1,018 мВт/(м·К²) соответственно; для кобальтитов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$ значения фактора мощности и оценочные значения параметра Иоффе при температуре 1100 К составляют 0,919 и 0,660 мВт/(м·К²) и 1,12 и 0,83 соответственно; оценочное значение ZT твердого раствора $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_2$ при температуре 1100 К составляет 1,45). Результаты исследования микроструктуры, химической устойчивости, теплового расширения и электротранспортных свойств производных слоистого кобальтита натрия представляют дополнительный интерес, поскольку эти соединения являются перспективными катодными материалами для натрий-ионных аккумуляторов (НИА), интерес к которым в последние годы сильно возрастает как к потенциальной альтернативе литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) (в первую очередь для использования в устройствах средней и большой мощности).

Найдено, что частичное замещение кальция редкоземельными элементами (РЗЭ) в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ приводит к возрастанию коэффициента термо-ЭДС образующихся при этом твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{R}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{R} = \text{РЗЭ}$), что более выражено, если заместителем является тяжелый РЗЭ подгруппы иттрия [5]. Установлено, что варьирование катионного состава слоистого кобальтита кальция позволяет существенно повысить значения его фактора мощности (так, величина P_{1100} твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2,8}\text{Er}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{Bi}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ составляет 0,27, 0,29 и 0,21 мВт/(м·К²), что более чем в два раза выше, чем для незамещенного кобальтита кальция). Показано, что спекание керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ в условиях перитектоидного распада с последующим низкотемпературным окислительным отжигом позволяет получить высокоплотную керамику, характеризующуюся повышенными значениями электропроводности и фактора мощности (величина P_{1050} для материалов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2,8}\text{Dy}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученных данным способом, составляет 0,30 и 0,44 мВт/(м·К²), что более чем в два раза превышает значения фактора мощности для керамики того же состава, спеченной в обычном режиме. Найдено, что создание в керамике фазовой неоднородности путем варьирования ее катионного состава, введения второй фазы или изменения термической предыстории (в частности, путем спекания в окислительной или восстановительной атмосфере, в том числе при температурах выше температуры перитектоидного распада) позволяет в два и более раза повысить значения ее фактора мощности.

В результате проведенных исследований установлен комплекс фазовых равновесий в субсолидусной области квазитройной системы $\text{BiO}_{1,5}\text{--CaO--CoO}_y$, где было установлено образование одного тройного оксида – фазы $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x$, которую также можно рассматривать в качестве перспективного материала для p -ветвей высокотемпературных ТЭГ, а также ограниченного ряда твердых растворов $(\text{Ca,Bi})_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Изучено влияние катионного состава на кристаллическую структуру, тепловое расширение, электротранспортные и функциональные (термоэлектрические) свойства твердых растворов на основе слоистого кобальтита висмута–кальция $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$, а также структурно родственных ему слоистых кобальтитов висмута–стронция $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_{1,8}\text{O}_y$ и висмута–бария $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_y$.

Установлено влияние частичного изо- и гетеровалентного замещения ионов бария ионами других металлов в слоистом кобальтите бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ на кристаллическую структуру, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС образующихся при этом твердых растворов. Найдено, что в интервале температур 450–650 К наблюдается резкое возрастание коэффициента линейного теплового расширения и удельной электропроводности образцов и резкое уменьшение их коэффициента термо-ЭДС, что обусловлено изменением спинового состояния ионов в их структуре (переходом их из низкоспинового в высокоспиновое состояние, переход «диэлектрик–диэлектрик»). Продемонстрирован эффект «химическое сжатия» – возрастание температуры перехода «диэлектрик–диэлектрик» от 560 К для незамещенного слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ до 600 К для твердого раствора на его основе $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$. Резкое изменение свойств производных слоистого кобальтита бария в области перехода «диэлектрик–диэлектрик» (подобное изменению свойств твердых растворов на основе перовскитных кобальтитов РЗЭ в области фазового перехода «полупроводник–металл») указывает на возможность их использования в качестве активных материалов рабочих элементов полупроводниковых химических сенсоров газов.

Работа выполнена в рамках подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 1.26).

Литература

1. CRC Handbook of Thermoelectrics // Ed. by D. M. Rowe. – CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. – 701 p.

2. Terasaki, I. Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals / I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura // *Phys. Rev. B.* – 1997–II. – V. 56, N. 20. – P. R12685–R12687.
3. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost // Ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
4. Красуцкая, Н.С. Синтез и свойства оксидных термоэлектриков Na_xCoO_2 ($x = 0.55, 0.89$) / Н.С. Красуцкая [и др.] // *Неорган. матер.* – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 438–444.
5. Клындюк, А.И. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{La, Nd, Sm, Tb-Er}$) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // *Неорган. матер.* – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1181–1186.