

© Чижова Е. А., Клындюк А. И.

СИНТЕЗ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАПЛОМБАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, 220050, Минск, ул. Свердлова, 13А
e-mail: kato_@rambler.ru

Твердофазным методом получена керамика состава $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$ ($x = 0.6, 0.8$; $y = 0.0, 0.1, 0.2$), изучены ее фазовый состав, кристаллическая структура, тепло-, электрофизические и термоэлектрические свойства. Выделены электронный и решеточный вклады в теплопроводность керамики, рассчитаны значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, α), фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT). Установлено, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками обладает керамика состава $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$ ($P_{1000} = 1.36 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ для $y = 0.1$, $ZT_{423} = 0.033$ для $y = 0.2$), содержащая помимо основной фазы (металломбата бария-стронция) примесь оксида свинца.

Ключевые слова: перовскит, плюмбат бария-стронция, оксидный термоэлектрик, фактор мощности, показатель добротности.

Введение. Тепло, выделяющееся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть непосредственно и эффективно преобразовано в электроэнергию при помощи термоэлектродвигателей (ТЭД). Перспективными материалами для разработки высокотемпературных ТЭД являются оксиды, которые на воздухе термически и химически более устойчивы, чем традиционные термоэлектрики на основе халькогенидов свинца, висмута или сурьмы. Перспективной основой для разработки p -ветвей таких ТЭД являются слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2) или кальция ($Ca_3Co_4O_{9+\delta}$), а n -ветвей — перовскитные металломбаты бария-стронция ($Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$) [1], поэтому разработка термоэлектрических материалов на основе этих оксидов и исследование их физико-химических и функциональных характеристик представляет научный и практический интерес.

В работе [2] было найдено, что наилучшими термоэлектрическими показателями (фактором мощности (P) и показателем термоэлектрической добротности (ZT)) в системе $BaPbO_3$ — $SrPbO_3$ характеризуются твердые растворы $Ba_{0.4}Sr_{0.6}PbO_3$ и $Ba_{0.2}Sr_{0.8}PbO_3$ ($P_{\text{max}} \approx 0.40 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ в интервале температур 700—900 К, $ZT_{\text{max}} \approx 0.13$ при 673 К), а также $SrPbO_3$ ($P_{\text{max}} \approx 0.38 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 1000—1050 К). Согласно [3], введение избытка PbO в керамику на основе $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ улучшает ее спекаемость, а также приводит к значительному росту ее фактора мощности (для керамики состава $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Pb_{1.1}O_{3.2}$ и $Ba_{0.2}Sr_{0.8}Pb_{1.1}O_{3.2}$

$P_{\max} \approx 0.72\text{—}0.77 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при температурах 700—750 К) за счет создания в ней фазовой неоднородности, что позволяет рассматривать данный подход как эффективный способ улучшения термоэлектрических свойств оксидной керамики.

В работе изучено влияние избытка оксида свинца на фазовый состав, кристаллическую структуру, тепловое расширение, тепло- и электропроводность, термо-ЭДС и термоэлектрические характеристики керамики на основе метаплюмбатов бария-стронция.

Экспериментальная часть. Для получения керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ ($x = 0.6, 0.8$; $y = 0.0, 0.1, 0.2$) использовали реактивы BaCO_3 («ч»), SrCO_3 («ч») и PbO («чда»), которые смешивали при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал стаканов и мелющих шаров — ZrO_2) с добавлением этанола, прессовали в диски диаметром 25 мм и толщиной 3—5 мм под давлением 0.26 МПа и обжигали на воздухе при 1073 К в течение 12 ч. Обожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, повторно перемалывали (с добавлением этанола) 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 в течение 26 ч при 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), CuK_α -излучение) и ИК спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр Nexus фирмы ThermoNicolet).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эсп}}$) 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 [3, 4]. Значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) 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 выделяли 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 P и ZT образцов рассчитывали по формулам $P = S^2 \cdot \sigma$, $ZT = (P \cdot T)/\lambda$.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА и ИК спектроскопии поглощения после завершения синтеза образцы с $y \geq 0.1$, помимо основной фазы — метаплюмбата бария-стронция $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$, содержали примесь PbO [5], количество которой увеличивалось с ростом y ; основная фаза керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ имела ромбически искаженную структуру перовскита (рис. 1) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.5913\text{—}0.5957 \text{ нм}$, $b = 0.5945\text{—}0.5954 \text{ нм}$, $c = 0.8375\text{—}0.8418 \text{ нм}$ (см. таблицу), которые практически не изменялись при увеличении содержания в образцах оксида свинца и уменьшались при увеличении степени замещения бария стронцием. Найденные нами значения параметров кристаллической структуры твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ хорошо согласуются с результатами работ [2, 4].

На ИК спектрах поглощения порошков $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ наблюдали выраженную полосу поглощения с экстремумом при 584—588 см^{-1} для $x = 0.6$ и 570—574 см^{-1} для $x = 0.8$, соответствующую валентным колебаниям Pb—O связей в структуре фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ [6]. Положение полосы практически не изменялось при увеличении y и смещалось в сторону меньших волновых чисел с ростом x ; последнее указывает на увеличение энергии взаимодействий металл—кислород в структуре твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ при увеличении содержания стронция в образцах. Результаты ИК спектроскопии поглощения хорошо согласуются с данными РФА, в соответствии с которыми замещение бария стронцием в $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_3$ приводит к сжатию элементарной ячейки образцов.

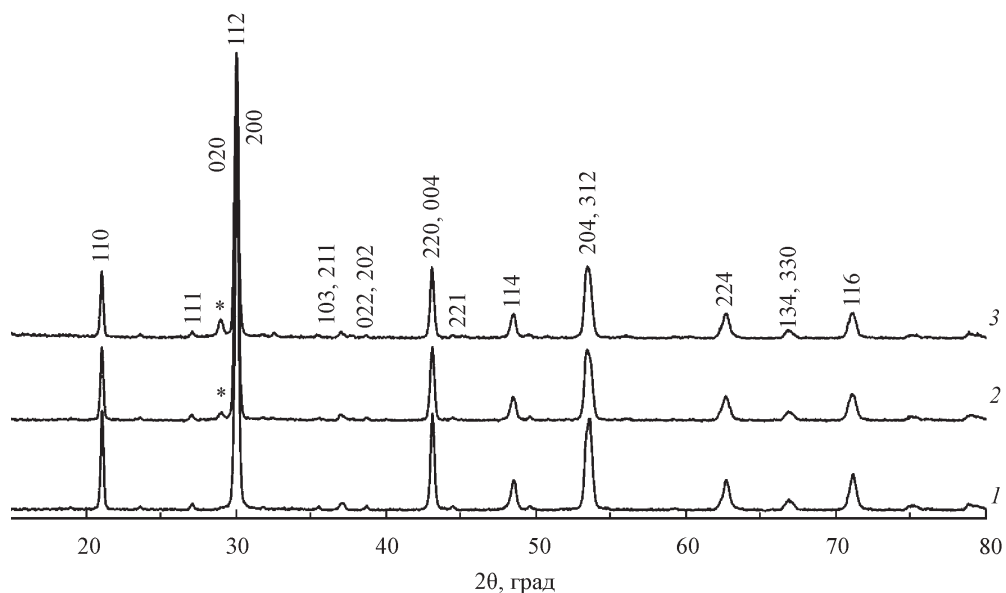


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$ (2) и $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.2}\text{O}_{3.4}$ (3). Звездочкой отмечены рефлексы примесной фазы PbO.

Кажущаяся плотность спеченной керамики состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ изменялась в пределах $4.51\text{--}5.57 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, уменьшаясь при увеличении степени замещения бария стронцием и в целом возрастая с ростом y . Полученные нами результаты соответствуют данным [3], согласно которым введение оксида свинца в керамику на основе пьезоэлектриков бария-стронция улучшает ее спекаемость.

На температурных зависимостях относительного удлинения спеченной керамики наблюдали излом при $T^* = 730\text{--}770 \text{ К}$, сопровождающийся возрастанием ТКЛР образцов в 1.5—1.6 раза (см. таблицу), что, согласно [4], обусловлено перестройкой кислородной подрешетки образцов, а также началом выделения из их структуры слабосвязанного кислорода. Величина ТКЛР керамики $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ была меньше, чем $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ (см. таблицу), что обусловлено увеличением энергии металл—кислородных взаимодействий в структуре образцов при увеличении степени замещения бария стронцием. Результаты дилатометрии хорошо согласуются с данными структурных исследований (РФА и ИК спектроскопии поглощения), согласно которым увеличение содержания стронция в образцах приводит к сжатию

Параметры (a , b , c) и объем элементарной ячейки (V) основной фазы, а также кажущаяся плотность ($\rho_{\text{эсп}}$) и ТКЛР (α) керамики $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$

x	y	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	$\rho_{\text{эсп}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^6$, К^{-1}		
							$T < T^*$	$T > T^*$	T^* , К
0.6	0.0	0.5956	0.5954	0.8417	0.2984	5.11	13.0	20.6	770
	0.1	0.5957	0.5952	0.8418	0.2985	5.28	13.0	19.7	745
	0.2	0.5953	0.5952	0.8417	0.2982	5.57	12.5	19.9	730
0.8	0.0	0.5913	0.5945	0.8375	0.2943	4.92	11.3	18.1	750
	0.1	0.5913	0.5945	0.8375	0.2943	4.95	11.9	17.6	770
	0.2	0.5919	0.5945	0.8379	0.2948	4.51	—	—	—

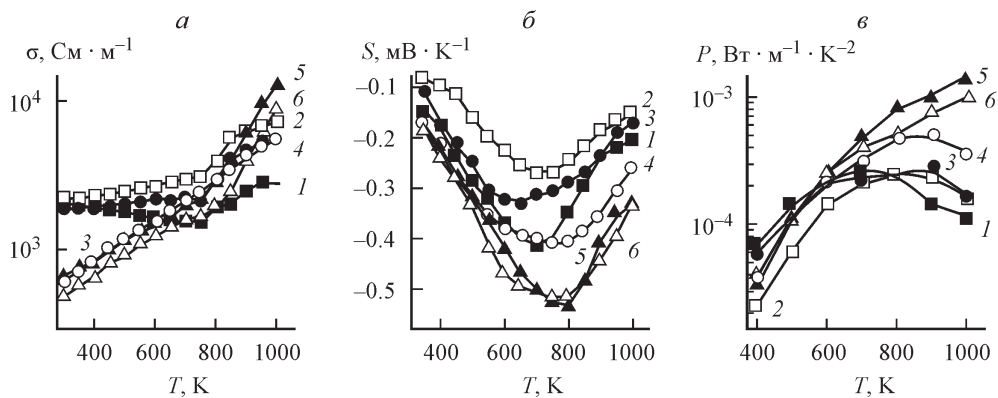


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамики $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$ (2), $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Pb}_{1.2}\text{O}_{3.4}$ (3), $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{PbO}_3$ (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).

элементарной ячейки и увеличению энергии взаимодействий металл—кислород в кристаллической структуре.

Температурная зависимость проводимости исследованной керамики носила полупроводниковый характер (для образца $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{PbO}_3$ в области температур 300—750 К — металлический) (рис. 2, а), а термо-ЭДС образцов была отрицательной и немонотонно изменялась с ростом температуры, достигая минимального значения в интервале 700—800 К (рис. 2, б). Принимая во внимание результаты [4], возрастание термо-ЭДС образцов при температурах выше 700—800 К можно связать с уменьшением степени окисления катионов свинца (от Pb^{4+} до Pb^{2+}) в поверхностном слое зерен керамики, сопровождающимся выделением «слабосвязанного» кислорода из керамики в газовую фазу. Значения σ и $|S|$ образцов серии $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$ были выше, чем для образцов серии $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Pb}_{1+y}\text{O}_{3+2y}$, причем максимальные значения $|S|$ наблюдали для образцов керамики $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$, $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.2}\text{O}_{3.4}$, содержащих помимо основной фазы (твердого раствора $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{PbO}_3$) примесь оксида свинца (PbO) (рис. 2, б).

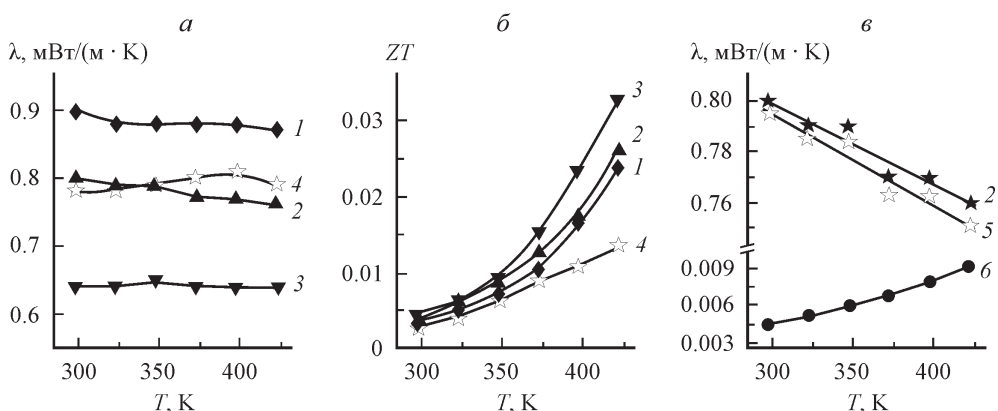


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (а) и показателя термоэлектрической добротности (б) образцов $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{PbO}_3$ (1), $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$ (2), $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.2}\text{O}_{3.4}$ (3), $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$ (4), а также решеточной (5) и электронной (6) составляющих общей теплопроводности керамики $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Pb}_{1.1}\text{O}_{3.2}$ (2) — (в).

Значения P оксидов $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ и $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$ возрастали, а остальных немонотонно изменялись при увеличении температуры, при этом наибольшее значение $P = 1.36 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 1000 К зафиксировано для керамики состава $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,1}O_{3,2}$ (рис. 2, *в*), представляющей собой композит из твердого раствора $Ba_{0,2}Sr_{0,8}PbO_3$ и PbO .

Как видно из данных, представленных на рис. 3, при увеличении температуры теплопроводность керамики $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$ уменьшалась, а образца $Ba_{0,4}Sr_{0,6}Pb_{1,1}O_{3,2}$ возрастала. С ростом x величина λ заметно уменьшалась и в целом практически не зависела от степени замещения бария стронцием (рис. 3, *а*). Электронная составляющая теплопроводности керамики $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$ линейно возрастала при увеличении температуры и при температурах 298—423 К была невелика, составляя 1—3 % от общей теплопроводности (рис. 3, *в*). Основная часть тепла в изученных образцах переносится за счет колебаний решетки. На основании полученных результатов можно заключить, что создание в керамике на основе плюмбатов бария-стронция фазовой неоднородности за счет введения в нее примеси второй фазы (оксида свинца) приводит к существенному уменьшению теплопроводности керамики вследствие увеличения рассеяния фононов на различных межзеренных границах (разделяющих зерна одинакового и различного составов).

На основании результатов исследования электрофизических свойств и теплопроводности керамики были рассчитаны значения показателя ZT (параметра Иоффе). Как видно из рис. 3, *б*, величина ZT керамики возрастала при увеличении температуры, причем наиболее сильный рост параметра Иоффе наблюдали для плюмбатов $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$, что обусловлено главным образом характером зависимостей $\lambda = f(T)$. В интервале температур 298—423 К наибольшей термоэлектрической добротностью характеризуется керамика $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1,2}O_{3,4}$, для которой ZT составил 0.033 при 423 К.

Заключение. Синтезирована керамика $Ba_{1-x}Sr_xPb_{1+y}O_{3+2y}$, изучены ее фазовый состав, кристаллическая структура и физико-химические свойства. Полученные образцы являются полупроводниками n -типа, электропроводность и термо-ЭДС (по модулю) которых возрастают, а ТКЛР уменьшается при увеличении степени замещения бария стронцием. Создание в керамике $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ фазовой неоднородности за счет введения в нее примеси (PbO) приводит к улучшению спекаемости, увеличению $|S|$ и уменьшению теплопроводности образцов. Наилучшие термоэлектрические характеристики среди исследованных составов показала керамика $Ba_{0,2}Sr_{0,8}Pb_{1+y}O_{3+2y}$, содержащая помимо основной фазы $Ba_{0,2}Sr_{0,8}PbO_3$ примесь PbO .

Авторы выражают благодарность Л. Е. Евсеевой (ИТМО им. А. В. Лыкова НАНБ) за измерение теплопроводности образцов. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X10M—026).

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Ed. K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India: Research Signpost, 2002. 255 p.
2. Yasukawa M., Murayama N. A Promising Oxide Material for High-Temperature Thermoelectric Energy Conversion: $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ Solid Solution System // Mater. Sci. Eng. B. 1998. V. 54. N 1—2. P. 64—69.
3. Клындок А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76—84.
4. Клындок А. И., Петров Г. С., Башикиров Л. А. Аномальные свойства твердых растворов на основе $BaPbO_3$ при высоких температурах // Неорган. матер. 2001. Т. 37. № 4. С. 482—488.
5. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: File N 03-065-0129.
6. Hadjarab B., Bouguelia A., Kadi-Hanifi M., Trari M. The Physical Properties of Oxygen-deficient Perovskite $SrPbO_{3-\delta}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. N 37. P. 8551—8561.