

СТРУКТУРА, ТЕПЛО-, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТОВ $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Tb, Er}$; $\text{M} - \text{Fe, Bi}$)

¹Мацукевич И.В., ¹Клындюк А.И., ²Евсеева Л.Е., ¹Чижова Е.А., ²Танаева С.А.

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

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

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является перспективным материалом для высокотемпературной термоэлектроконверсии [1], функциональные характеристики которого можно повысить путем частичного замещения катионов в его структуре, приводящего к улучшению электротранспортных свойств (за счет увеличения подвижности и регулирования концентрации носителей заряда) и уменьшению теплопроводности (за счет увеличения центров рассеяния фононов) образующихся при этом твердых растворов. Известно, что термоэлектрические параметры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ повышаются при замещении в нем кальция редкоземельными элементами (РЗЭ) [2,3] либо кобальта – другими переходными или непременными металлами [4].

В данной работе изучено влияние совместного замещения кальция РЗЭ, а кобальта – другими металлами на структуру, физико-химические и функциональные свойства образующихся при этом твердых растворов $(\text{Ca}, \text{Ln})_3(\text{Co}, \text{M})_4\text{O}_{9+\delta}$ ($\text{Ln} - \text{Tb, Er}$; $\text{M} - \text{Fe, Bi}$).

Керамические образцы состава $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ получали цитратным гелевым методом по методике, описанной в [3]. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность керамики (ρ) определяли по массе и геометрическим размерам образцов. Тепловое расширение, теплопроводность (λ), электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченных оксидов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [3]. Значения фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) керамики рассчитывали по формулам $P = S^2\sigma$, $ZT = PT/\lambda$. Решеточный ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронный ($\lambda_{\text{эл}}$) вклады в теплопроводность находили как $\lambda_{\text{реш}} = \lambda - \lambda_{\text{эл}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$ ($L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$). Энергию активации электропроводности (E_A) и коэффициент линейного термического расширения (КЛТР, α) керамики вычисляли из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ и $\Delta l/l_0 = f(T)$ соответственно.

После заключительной стадии отжига образцы $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ были, в пределах погрешности РФА, однофазными и имели структуру $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [5], а параметры их элементарной ячейки были близки к таковым для базового кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (см. табл.), что, очевидно, обусловлено близостью ионных радиусов замещающих и замещаемых катионов [7]). Как видно из данных, приведенных в таблице, содержание кислорода в Bi -содержащих твердых растворах выше, чем в остальных образцах, из чего можно заключить, что средняя степень окисления катионов кобальта в них выше, чем в базовой фазе и Fe -содержащих твердых растворах. Кажущаяся плотность керамических образцов твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ была несколько ниже, чем базового кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (табл.), следовательно, спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция ухудшается при частичном замещении катионов в его структуре.

Таблица - Значения параметров кристаллической структуры (a , b_1 , b_2 , c , β , V), индекса кислородной нестехиометрии (δ), кажущейся плотности (ρ), коэффициента линейного термического расширения (α) и энергии активации электропроводности (E_A) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (база) и твердых растворов на его основе $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$

Ln	M	a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , °	V , нм ³	δ	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	E_A , эВ
Tb	Fe	0,4840(7)	0,4550(8)	0,2831(9)	1,078(1)	98,05(8)	0,235(1)	0,31	2,91	1,20	0,115
Tb	Bi	0,4835(5)	0,4565(6)	0,2840(9)	1,083(1)	98,02(6)	0,237(1)	0,45	2,74	1,17	0,092
Er	Fe	0,4833(7)	0,4356(8)	0,2820(9)	1,085(1)	97,78(9)	0,237(1)	0,24	2,80	1,17	0,117
Er	Bi	0,4847(8)	0,4564(9)	0,2818(9)	1,081(1)	98,15(9)	0,237(1)	0,47	2,65	1,12	0,091
база		0,4830(7)	0,4562(8)	0,2812(6)	1,085(1)	98,28(8)	0,237(1)	0,35	3,18	1,28	0,065

Температурные зависимости относительного удлинения фаз $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ в интервале температур 300–1100 К были линейными, что указывает на отсутствие структурных фазовых переходов в образцах. Величина КЛТР твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ была примерно в 1.1 раза ниже, чем для кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (см. табл.), из чего следует, что энергия металл-кислородных взаимодействий в слоистом кобальтите кальция увеличивается при совместном замещении кальция и кобальта в его структуре.

Полученные в работе твердые растворы $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ были полупроводниками р-типа (рис. 1, а, б), величина электропроводности которых была, как правило, ниже, а термо-ЭДС – выше, чем для незамещенного кобальтита кальция. Энергия активации электропроводности оксидов $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ была в 1.4–1.8 раза выше, чем для фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (табл.), и для Fe-замещенных твердых растворов была на 25–29% выше, чем для Bi-замещенных. Полученные нами результаты позволяют заключить, что образование дефектов замещения ($\text{Fe}_{\text{Co}}^x, \text{Bi}_{\text{Co}}^x$) в проводящих слоях $-\text{CoO}_2-$ структуры слоистого кобальтита кальция приводит к затруднению в них электропереноса вследствие разрыва проводящих цепочек $-\text{Co}-\text{O}-\text{Co}-$ инородными атомами (Fe, Bi).

Значения фактора мощности керамики $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ возрастали с ростом температуры (рис. 1, в) и достигали максимального значения для твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$ – $P = 135$ мкВт/(м·К²) при $T = 1100$ К (значения P остальных твердых растворов были ниже, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что связано с их низкой электропроводностью, обусловленной, вероятно более высокой пористостью (по сравнению с $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) образцов.

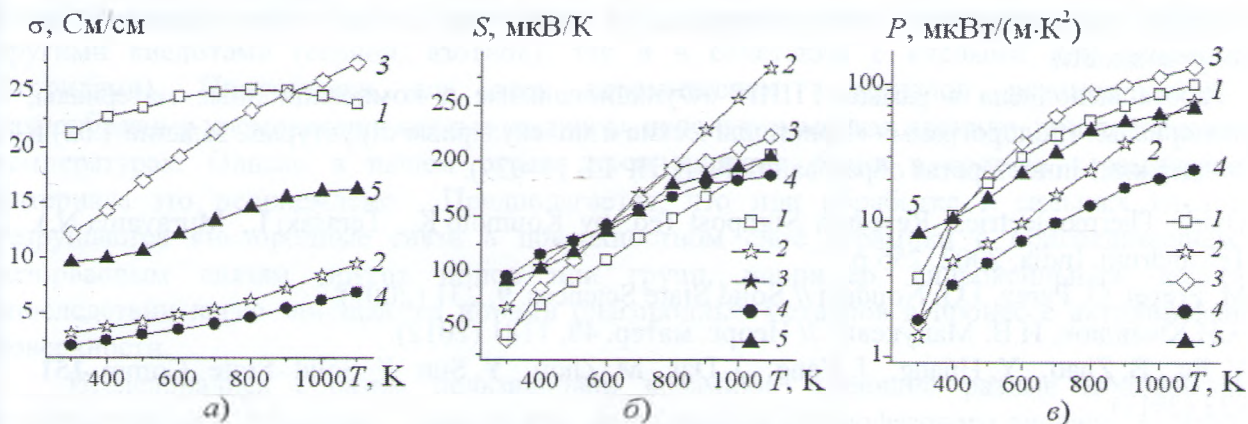


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), коэффициента термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) кобальтитов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (4), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (5)

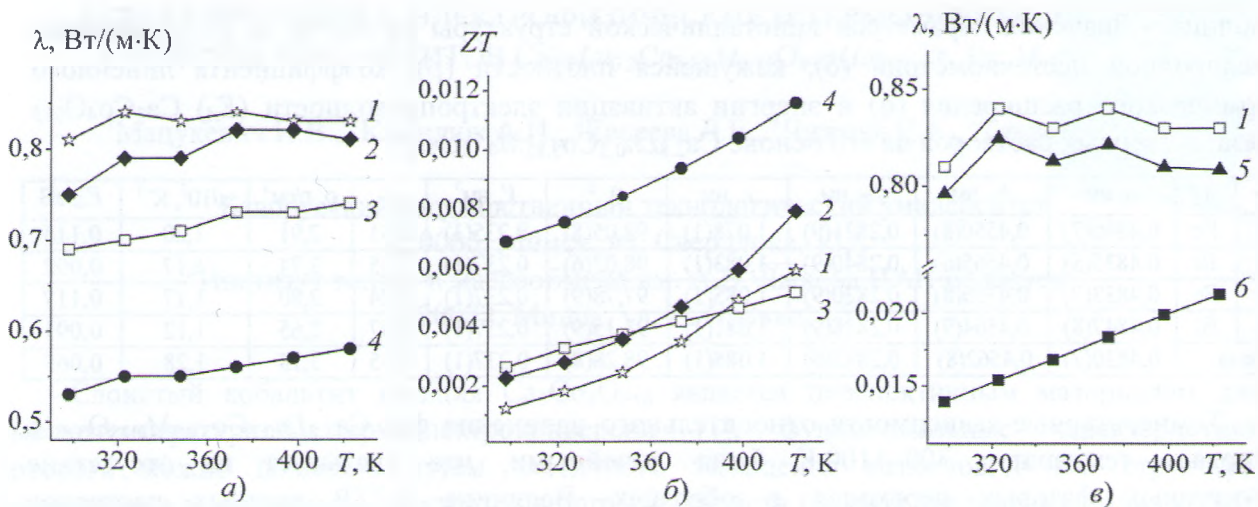


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности (λ) (а, в), показателя термоэлектрической добротности (ZT) (б) оксидов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ (4), а также решеточного ($\lambda_{\text{реш}}$) (5) и электронного ($\lambda_{\text{эл}}$) (6) вкладов (в) в теплопроводность кобальтита $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Теплопроводность исследованной керамики незначительно возрастала при увеличении температуры и заметно уменьшалась при замещении кальция и кобальта в структуре слоистого кобальтита кальция: так, величина λ для твердых растворов $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ при 298 К была на 7,4, 14,8 и 34,6% соответственно ниже, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2, а). Как видно, теплопроводность кобальтита кальция более эффективно снижается при создании дефектов замещения в позициях кобальта, чем в позициях кальция, причем на тяжелых атомах висмута фононы рассеиваются сильнее, чем на легких атомах железа (для исследованных материалов $\lambda_{\text{эл}} \ll \lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$ (рис. 2, в)). Величина безразмерного показателя добротности твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Er}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ значительно больше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$: более чем в 5 раз при 298 К и примерно в 2 раза при 423 К (рис. 2, б) (оценочная величина ZT твердого раствора $\text{Ca}_{2.8}\text{Tb}_{0.2}\text{Co}_{3.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ при 1100 К составляет ≈ 0.26 , что в 2 раза выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$).

Таким образом, совместное замещение кальция и кобальта в $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ позволяет улучшить термоэлектрические показатели образующейся при этом керамики как за счет увеличения эффективности электропереноса в ней, так и за счет снижения ее теплопроводности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.02) и при поддержке Министерства образования РБ (НИР ГБ 13–029).

- [1] Oxide Thermoelectrics. Research Signpost (ed. by Koumoto K., Terasaki I., Murayama N.). Trivandrum, India. 2002. 255 p.
- [2] M. Prevel, O. Perez, J.G. Noudem // Solid State Sciences. **9**, 231 (2007).
- [3] А.И.Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорг. матер. **48**, 1181 (2012).
- [4] Y. Fu, B. Zhao, Y. Huang, J. Yang, J. Dai, M. Zhou, Y. Sun // Solid State Comm. **151**, 933 (2011).
- [5] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek // Phys. Rev. B. **62**, 166 (2000–I).
- [6] R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Cryst. B. **25** (Pt. 5), 946 (1969).