

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА-КАЛЬЦИЯ

Клындюк А.И, Красуцкая Н.С.

Белорусский государственный технологический университет,  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, e-mail: klyndyuk@belstu.by

Перспективными материалами для  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов являются слоистые кобальтиты натрия ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ), кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ ) и висмута-кальция ( $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ), поскольку они характеризуются высокими термоэлектрическими показателями, относительно низкой стоимостью и устойчивостью к воздействию атмосферного кислорода при повышенных температурах.

Имеющиеся в литературе данные относительно катионного состава слоистого кобальтита висмута-кальция противоречивы ( $x = 1,0$  [1],  $1,6$  [2],  $1,7$  [3],  $2,0$  [4]), поэтому целью настоящей 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  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,7; 2,0; 2,8$ ) получали твердофазным методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров –  $\text{ZrO}_2$ ), прессовали в таблетки под давлением  $0,26$  МПа и отжигали на воздухе в течение  $12$  ч при  $1073$  К. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в бруски размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе в течение  $12$  ч при температуре  $1133$  К. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $4 \times 4 \times 2$  мм.

Кажущуюся плотность образцов ( $\rho$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов исследовали на воздухе в интервале температур  $300$ – $1000$  К по методикам описанным в [5,6], при этом электропроводность образцов измеряли в направлениях параллельно ( $\sigma_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\sigma_{\perp}$ ) оси прессования, а тепловое расширение и термо-ЭДС измеряли в направлении перпендикулярно оси прессования ( $\Delta l/l_0$ ,  $S_{\perp}$ ). Величины среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР,  $\alpha$ ) образцов определяли из зависимостей  $\Delta l/l_0 = f(T)$ . Значения фактора мощности ( $P$ ) исследованных материалов вычисляли по уравнению  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

Кажущаяся плотность керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  изменялась в пределах  $5,82$ – $4,82$  г/см<sup>3</sup> (таблица), уменьшаясь с ростом  $x$ , и была значительно выше, чем для фазы слоистого кобальтита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$  ( $\rho = 2,71$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{рент}} = 4,94$  г/см<sup>3</sup>) [7].

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  изученных образцов в интервале температур  $300$ – $1100$  К были линейными, а величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась с ростом  $x$  и была наименьшей –  $9,70 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> – для керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  (таблица).

Электропроводность образцов незначительно изменялась при увеличении температуры, при этом зависимости  $\sigma = f(T)$  для материалов с высоким содержанием оксида кобальта ( $x = 2,0, 2,8$ ) носили полупроводниковый характер ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ), для состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  – металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), 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 (рисунок, а).

Таблица. Значения кажущейся плотности ( $\rho$ ), температурных коэффициентов линейного расширения ( $\alpha$ ), и фактора мощности определенного перпендикулярно оси прессования при 400 К ( $P_{\perp, 400}$ ), 700 К ( $P_{\perp, 700}$ ), 1000К ( $P_{\perp, 1000}$ ) керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,7; 2,0; 2,8$ )

x	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$P_{\perp, 400}$ , мкВт/(м·К <sup>2</sup> )	$P_{\perp, 700}$ , мкВт/(м·К <sup>2</sup> )	$P_{\perp, 1000}$ , мкВт/(м·К <sup>2</sup> )
0,5	5,82	12,1	3,14	2,22	1,35
1,0	5,29	12,6	16,9	17,9	14,0
1,7	5,00	9,70	25,0	20,9	15,2
2,0	4,82	10,4	22,2	20,2	20,8
2,8	4,92	10,2	24,0	21,6	16,3

При этом величина проводимости керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , измеренная в направлении перпендикулярно оси прессования ( $\sigma_{\perp}$ ), была на 20–70% выше, чем в направлении оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ ), что указывает на частичное текстурирование образцов.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ( $S > 0$ ) кобальтитов  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  указывает на то, что эти материалы являются проводниками  $p$ -типа, и основными носителями заряда в них являются «дырки». Величина коэффициента термо-ЭДС образца  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через максимум вблизи 700 К (157 мкВ/К), а для остальных материалов зависимости  $S=f(T)$  были убывающими, причем наименее сильно величина  $S$  уменьшалась для керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  (рисунок, б).

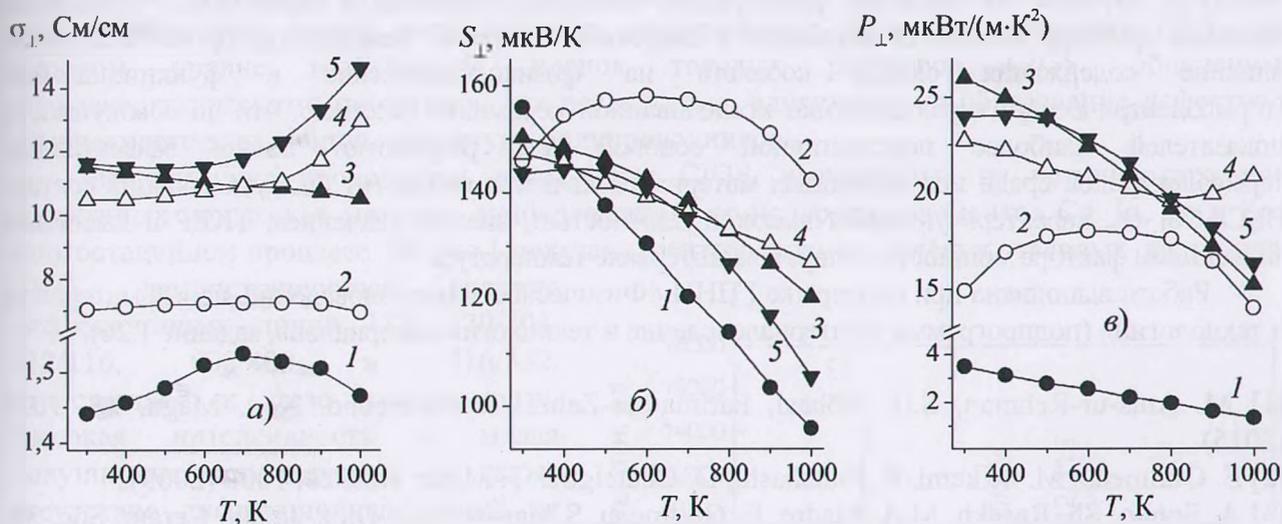


Рисунок – Температурные зависимости электропроводности ( $\sigma_{\perp}$ ) (а), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{\perp}$ ) (б) и фактора мощности ( $P_{\perp}$ ) (в) керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $x = 0,5$  (1); 1,0 (2); 1,7 (3); 2,0 (4); 2,8 (5)

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>) (рисунок, в), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов величина  $P$  в интервале температур 300–1000 К изменялась в пределах 15–25 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), причем наибольшие значения фактора мощности демонстрировали составы  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$  (таблица, рисунок, в). Абсолютные значения фактора

мощности керамики на основе слоистого кобальтита висмута–кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , полученной и исследованной в настоящей работе, заметно уступают значениям  $P$  термоэлектрических материалов на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция, изученных нами ранее [6–8], однако они могут быть значительно повышены за счет увеличения электропроводности керамики, что может быть достигнуто путем введения в нее каких-либо добавок либо использованием альтернативных твердофазному методов синтеза, позволяющих получить высокоплотную (в том числе наноструктурированную) керамику, характеризующуюся высокой проводимостью как по зернам, так и по межзерненным границам.

Необходимо особо отметить две существенные особенности керамики на основе кобальтита висмута–кальция ( $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ ), отличающие ее от керамики на основе кобальтитов натрия ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ) и кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ): а) относительно высокие значения фактора мощности при температурах, близких к комнатной; б) слабую зависимость фактора мощности керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  от температуры. Первое указывает на потенциальную возможность использования керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  в термоэлектрических устройствах, функционирующих при температурах, близких к комнатной (материалы на основе слоистых кобальтитов натрия и кальция эффективны для термоэлектроконверсии только при повышенных температурах). Второе же дает основания полагать, что керамика на основе слоистого кобальтита висмута–кальция будет характеризоваться высокими значениями фактора самосовместимости в более широком интервале температур, чем керамика на основе других слоистых кобальтитов, что позволит повысить коэффициент полезного действия при термоэлектроконверсии, в первую очередь, за счет расширения градиента температур, в котором будет функционировать термоэлектрогенератор.

Таким образом, в настоящей работе керамическим методом получен ряд материалов на основе слоистого кобальтита висмута–кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  с различным содержанием оксида кобальта, изучены их тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС, вычислены значения фактора мощности керамики в широком интервале температур, проанализировано влияние содержания оксида кобальта на физико-химические и функциональные (термоэлектрические) характеристики исследованной керамики. Показано, что 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 высокой плотностью, 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).

- [1] M. Anis-ur-Rehman, S.H. Abbasi, Fatima-tuz-Zahra. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 1029 (2015).
- [2] E. Guilmeau, M. Mikami, R. Funahashi, D. Chateigner. *J. Mater. Res.* **20**, 1002 (2005).
- [3] A. Sotelo, Sh. Rasekh, M.A. Madre, E. Guilmeau, S. Marinel, J.C. Diez. *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 1763 (2011).
- [4] E. Igushi, S. Kaatoh, H. Nakatsugawa, F. Munakata. *J. Solid State Chem.* **167**, 472 (2002).
- [5] А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.М. Дятлова. *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорг. в-в. Мн.*, **XVIII**, 99 (2010).
- [6] А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.В. Сазанович, Н.С. Красуцкая. *Термоэлектричество.* **3**, 76 (2009).
- [7] И.В. Мацукевич, А.И. Клындюк, Н.С. Красуцкая, Е.А. Тугова, А.Н. Коваленко, А.А. Марова. *Неорганич. матер.* **52**, 644 (2016).
- [8] Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е. Евсеева, С.А. Танаева. *Неорганич. матер.* **52**, 438 (2016).