

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 (Na_xCoO_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 CaCO_3 (ч.д.а.), Bi_2O_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – 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 (ρ) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) 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 (σ_{\parallel}) и перпендикулярно (σ_{\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, α) 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/см³ (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/см³, $\rho_{\text{рент}} = 4,94$ г/см³) [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⁻¹ – 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 (ρ), температурных коэффициентов линейного расширения (α), 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	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	$P_{\perp, 400}$, мкВт/(м·К ²)	$P_{\perp, 700}$, мкВт/(м·К ²)	$P_{\perp, 1000}$, мкВт/(м·К ²)
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 (σ_{\perp}), была на 20–70% выше, чем в направлении оси прессования (σ_{\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).

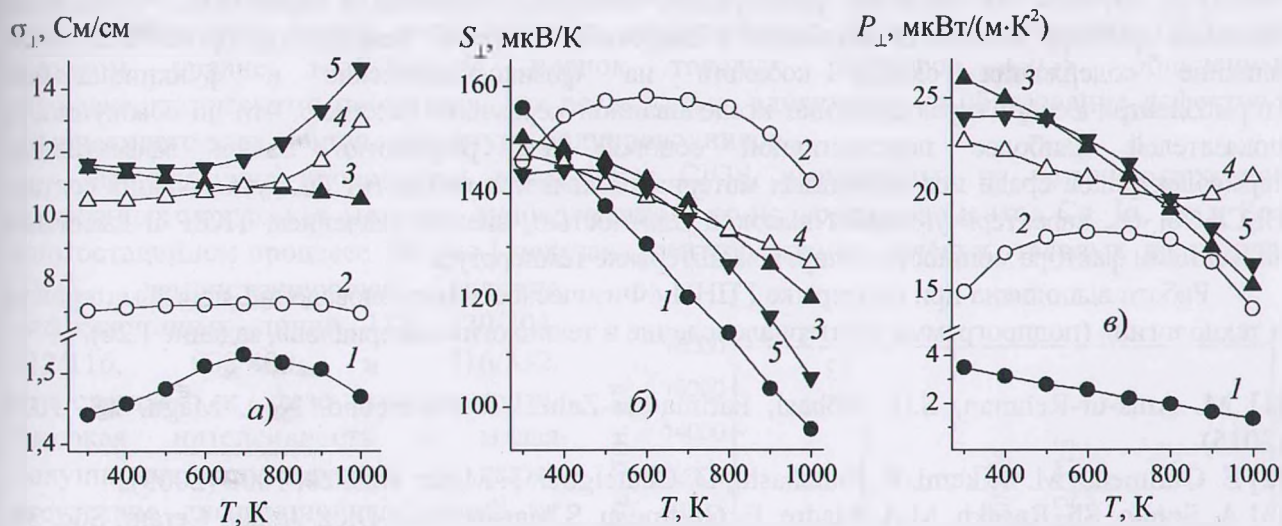


Рисунок – Температурные зависимости электропроводности (σ_{\perp}) (а), коэффициента термо-ЭДС (S_{\perp}) (б) и фактора мощности (P_{\perp}) (в) керамики $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$: $x = 0,5$ (1); 1,0 (2); 1,7 (3); 2,0 (4); 2,8 (5)

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·К²) (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·К²), 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 (Na_xCoO_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 термоэлектродгенератор.

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).