



©БГТУ

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ПЛЮМБАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Д. В. ПИЛИПЧУК, Е. А. ЧИЖОВА

The $\text{BaPb}_x\text{O}_{1+2x}$ and $\text{SrPb}_x\text{O}_{1+2x}$ plumbates by ceramic method had been prepared, their lattice constants had been determined and their electrical conductivity (σ) and thermo-EMF (S) in air within 300–1100 K had been measured. $\text{BaPb}_x\text{O}_{1+2x}$ and $\text{SrPb}_x\text{O}_{1+2x}$ compounds had orthorhombically distorted perovskite structure (except $\text{BaPb}_{0.77}\text{O}_{2.54}$ and $\text{BaPb}_{0.83}\text{O}_{2.66}$ oxides) and were n -type conductors. It had been found that sinterability and thermoelectric characteristics of the samples improved at increasing of lead oxide content in them. The maximal values of power factor had $\text{SrPb}_{1.2}\text{O}_{3.4}$: 7

$\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ at 1000 K. The obtained results let us consider the $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_3$ as prospective material for high-temperature thermoelectroconversion

Ключевые слова: термоэлектрик, перовскит, термо-ЭДС, электропроводность

Разработка эффективных высокотемпературных термоэлектриков необходима для создания термоэлектрических генераторов, в которых теплота, выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и транспорта, может быть эффективно преобразована в электрическую энергию. При этом одновременно могут быть решены две проблемы: разработка нового альтернативного источника энергии и утилизация «паразитного» тепла. Прямое преобразование теплоты в электрическую энергию основано на эффекте Зеебека и осуществляется в устройствах, называемых термоэлектрогенераторами. В последние годы высокая термоэлектрическая эффективность была обнаружена у оксидов различных классов: слоистых кобальтитов натрия и кальция, перовскитных кобальтитов редкоземельных элементов (проводники *p*-типа), перовскитных титанатов и плюмбатов щелочноземельных элементов (проводники *n*-типа).

В работе керамическим методом проведен синтез твердых растворов перовскитных плюмбатов бария и стронция $\text{BaPb}_x\text{O}_{1+2x}$ и $\text{SrPb}_x\text{O}_{1+2x}$ ($x = 0,77; 0,83; 0,91; 0,95; 1; 1,05; 1,1; 1,2; 1,3$), изучено влияние катионного состава на структуру, микроструктуру, фазовый состав, тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и фактор мощности керамики на основе плюмбатов бария и стронция.

Соединения $\text{BaPb}_x\text{O}_{1+2x}$ и $\text{SrPb}_x\text{O}_{1+2x}$ (кроме $\text{BaPb}_{0,77}\text{O}_{2,54}$ и $\text{BaPb}_{0,83}\text{O}_{2,66}$) имеют орторомбическую искаженную структуру перовскита. Образцы $\text{BaPb}_{0,77}\text{O}_{2,54}$ и $\text{BaPb}_{0,83}\text{O}_{2,66}$ имеют, скорее, кубическую сингонию. На рентгенограммах образцов $\text{BaPb}_{0,77}\text{O}_{2,54}$, $\text{BaPb}_{0,83}\text{O}_{2,66}$ и $\text{BaPb}_{0,91}\text{O}_{2,82}$ наблюдаются слабо выраженные линии примесной фазы $\text{Ba}_4\text{Pb}_3\text{O}_{10}$, а на рентгенограммах образцов с соотношением $\text{Sr} : \text{Pb} > 1,05$ наблюдались линии примесной фазы Sr_2PbO_4 . На рентгенограммах образцов с соотношением $\text{Pb} : (\text{Ba})\text{Sr} > 1,05$ наблюдались линии, принадлежащие оксиду свинца (PbO). Образцы $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Pb}_{0,95}\text{O}_{2,9}$, $\text{Ba}(\text{Sr})\text{PbO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Pb}_{1,05}\text{O}_{3,1}$, по-видимому, однофазны. Зерна керамики $\text{SrPb}_x\text{O}_{1+2x}$ имели изометрическую форму, а их размер возрастал при увеличении соотношения $\text{Pb} : \text{Sr}$ в исходной шихте и изменялся от 1–2 мкм для богатых оксидом стронция до 10 и более мкм для богатых оксидом свинца образцов.

Установлено, что все изученные плюмбаты являются проводниками *n*-типа; увеличение содержания оксида свинца в шихте как правило, приводит к улучшению спекаемости образцов, уменьшению их коэффициента линейного термического расширения и увеличению фактора мощности. Электрофизические свойства образцов плюмбатов бария и плюмбатов стронция немонотонно меняются в зависимости от состава, что, вероятно, связано с неоднозначностью образцов. Плюмбаты стронция обладают гораздо лучшими термоэлектрическими характеристиками по сравнению с плюмбатами бария. Максимальным значением фактора мощности характеризуется керамика $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ ($P_{1000} \sim 7 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$), что позволяет рассматривать ее как перспективную основу для разработки новых оксидных термоэлектриков. Большие значения фактора мощности керамики $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ связаны с высокими значениями ее коэффициента термо-ЭДС, которые также обусловлены гетерогенностью образцов.