



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

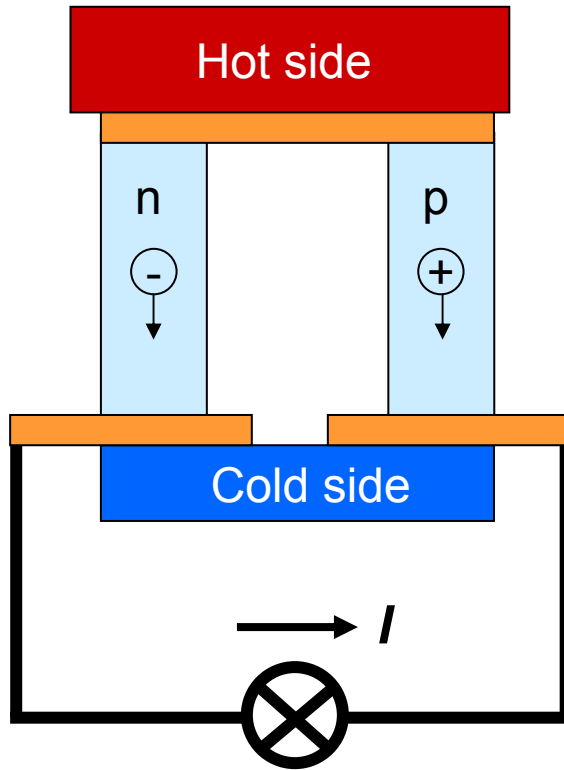
**Българска Академия на Науките
Институт по Обща и Неорганична Химия**

Заместени с желязо и никел кобалтови перовскити като термоелектрични оксидни материали

Соня Харизанова



Принцип на работа на термоелектрични материали



Класически термоелектрици:

Метали и техните сплави на основата на Те, Аn, Ge и Si:

- *предимства*: висока термоелектрична ефективност, леки;
- *недостатъци*: ниска химическа стабилност; висока токсичност.

Термоелектрична ефективност :

$ZT = S^2T/(\rho\lambda)$, където

S - кофициент на Зеебек

ρ - Електрическо съпротивление

λ - Теплопроводност

Обект на изследване: кобалтови перовскити като термоелектрични материали.

LaCoO₃: |S| > 500 μV/K, съпротивление 10 Ω cm

Цел: да се изследва ролята на никел и желязо за подобряването на термоелектричните свойства на перовскитите на основа на кобалт.

Задачи:

- 1. Получаване на единично и двойно заместени с никел и желязо лантанови кобалтити.**
- 2. Изследване на електричното съпротивление, термичната проводимост и коефициент на Зеебек на LaCo_{1/2}(Fe_{1/2-y}Ni_y)O₃.**
- 3. Подбор на най-подходящи състави като термоелектрици.**

Метод на синтез на $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $0 \leq y \leq 0.5$

Лиофилизация на
цитратни прекурсори

Лимонена киселина (1M) + $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1M) + (1/2)
 CoCO_3 + (1/2-y) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + (y) NiCO_3 ,
където La:Co, (Fe+Ni):CA = 1:1:10

Прозрачен La-(Co+Fe+Ni) цитратен разтвор
(0.25 M La, Co, Fe, Ni)

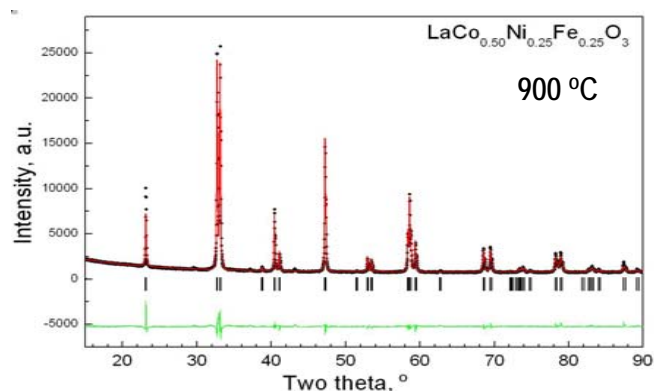
Лиофилизирани
La,Co,Fe,Ni-цитратни прекурсори

- Термично разлагане при 400 °C за 3h
- Накаляване при 600 °C и 900 °C за 40h

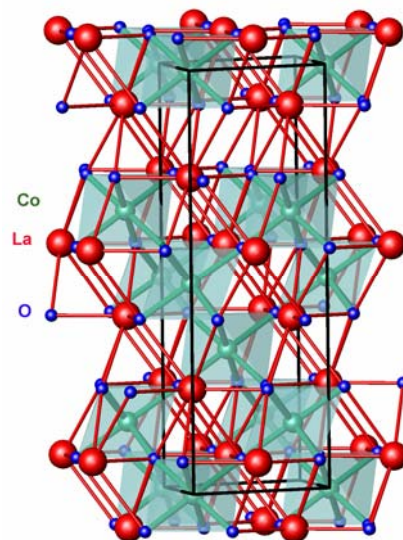
$\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

Структурни характеристики на $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $0 \leq y \leq 0.5$

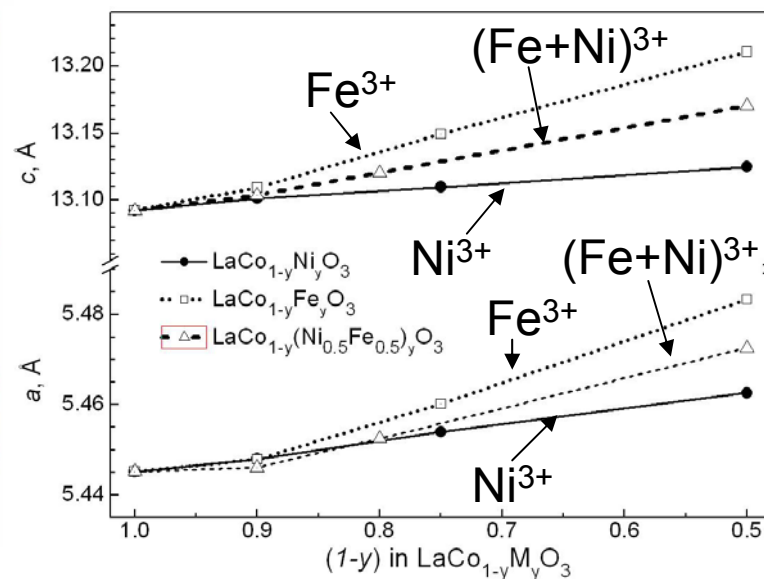
Рентгеноструктурен анализ



Ромбоедрично деформиран перовскит

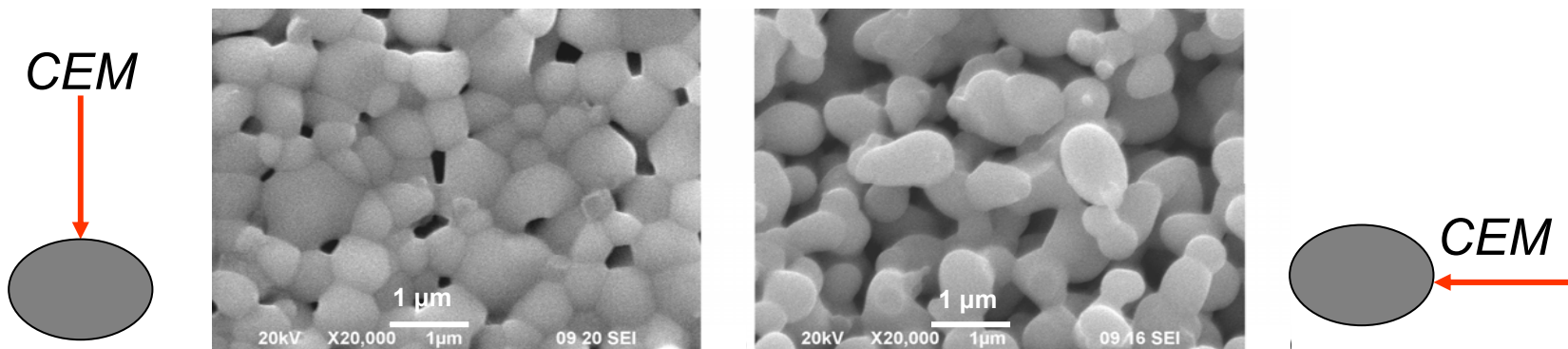


Параметри на елементарната клетка (a, c) на $\text{LaCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$

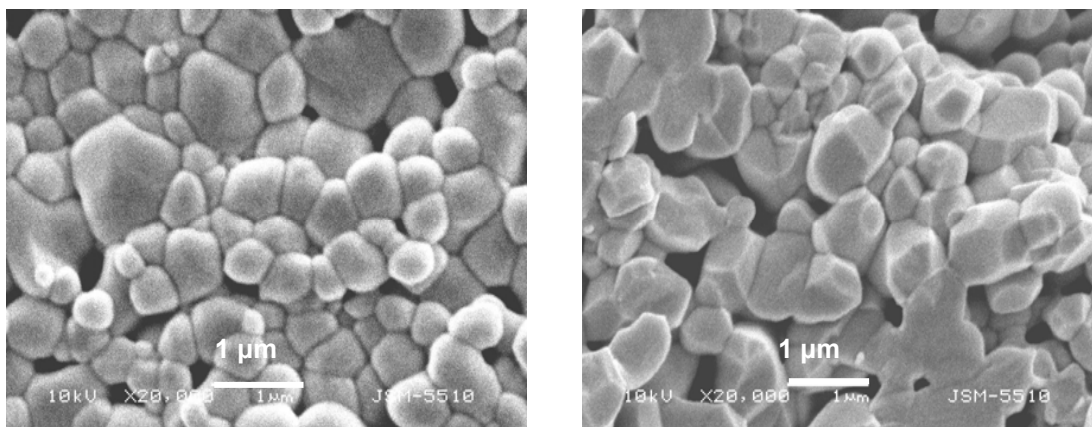


- $T = 600 \text{ °C}$: чисти фази $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ се получават от лиофилизирани цитратни прекурсори;
- $T=900 \text{ °C}$: синтероване чрез допълнително отгряване при 900 °C за 40 часа.
- Параметри на елементарната клетка зависят от съдържанието на преходните метали никел и желязо.

Порьозност на таблетки от $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, $0 \leq y \leq 0.5$ накалени при $900\text{ }^\circ\text{C}$



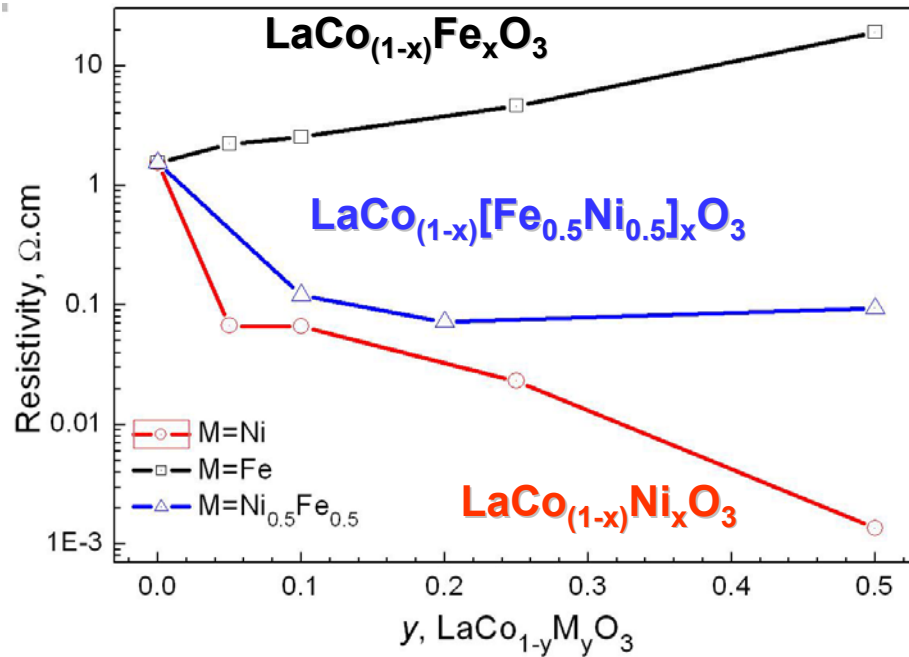
SEM изображения на таблетка LaCoO_3 накален при $900\text{ }^\circ\text{C}$ за 40 часа:
поглед отгоре на таблетката (отляво) и напречно сечение (отдясно)



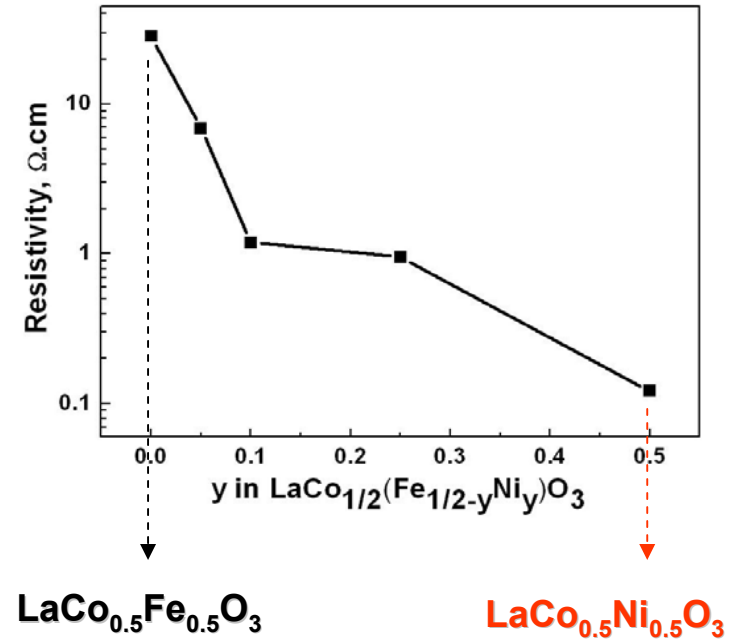
SEM изображения на таблетка $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ накалена при $900\text{ }^\circ\text{C}$
за 40 часа: отгоре на таблетката (отляво) и напречно сечение (отдясно)

За таблетките с различен перовскитов състав порьозността варира между 20% и 25%.

Електрическо съпротивление на $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$



Електрическо съпротивление
определено при 300 К



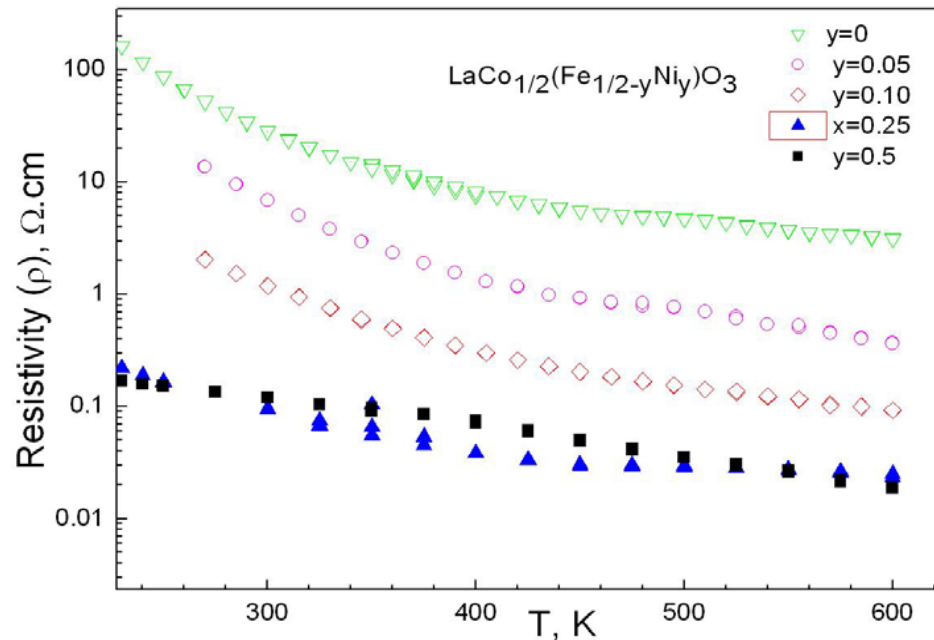
- **Fe йони:** съпротивлението нараства;

- **Ni йони:** съпротивлението намалява;

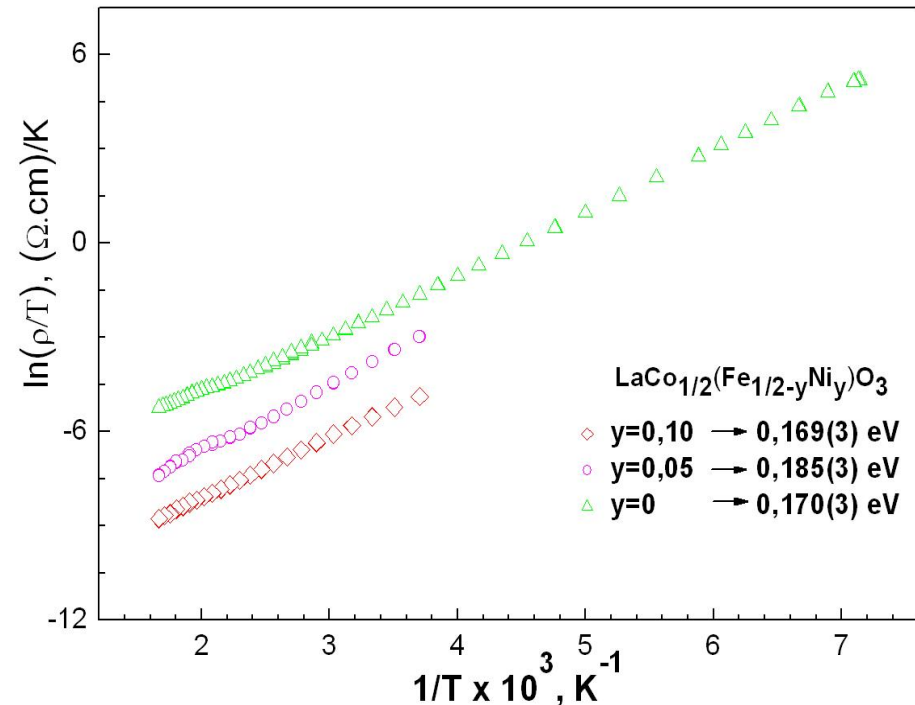
- **Едновременно Ni и Fe йони:** общо намалява и при $x>0.10$ практически не зависи от металните йони.

Температурна зависимост на електрическото съпротивление на $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

Исходни данни



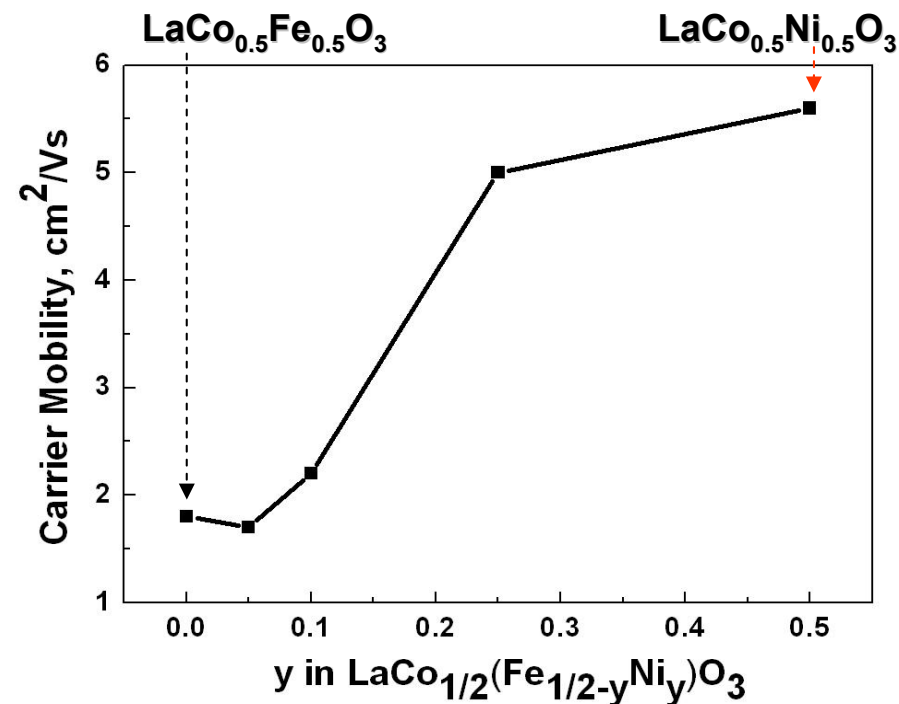
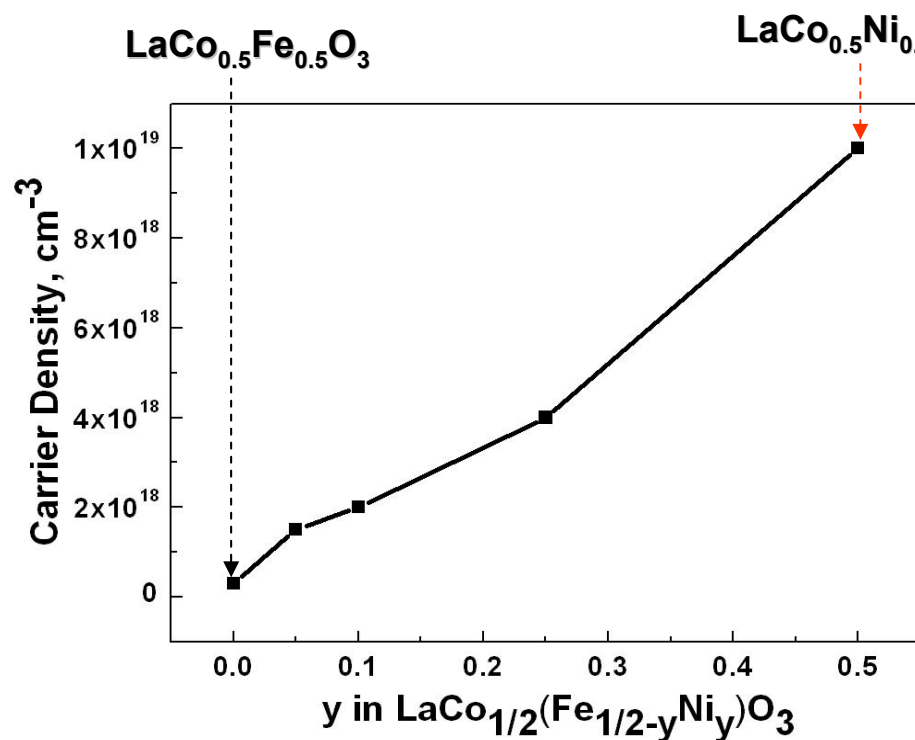
Математическо преобразуване функция “ $\ln(\rho/T)$ vs T^{-1} ”



- Модел за описание на електрическото съпротивление: поларонен механизъм за богатите на Fe образци. Пресметнатата енергия: 0.170(3), 0.185(3), 0.169(3) eV съответно за $y=0, 0.05, 0.1$.

- При богатите на никел образци ($y=0.5$) съпротивлението показва слаба зависимост от температурата между 100 и 600 K, което означава преход към метална проводимост.

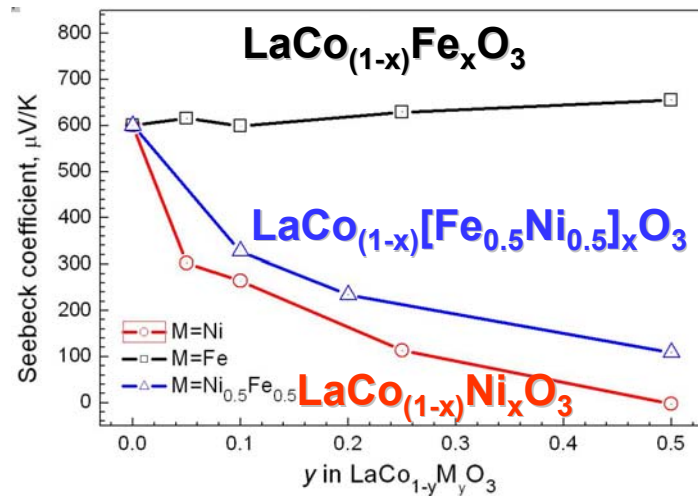
Зависимост на плътността на токовите носители и тяхната подвижност за $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$



- Плътността на токовите носители и тяхната подвижност нараства с повишаване съдържанието на никел.

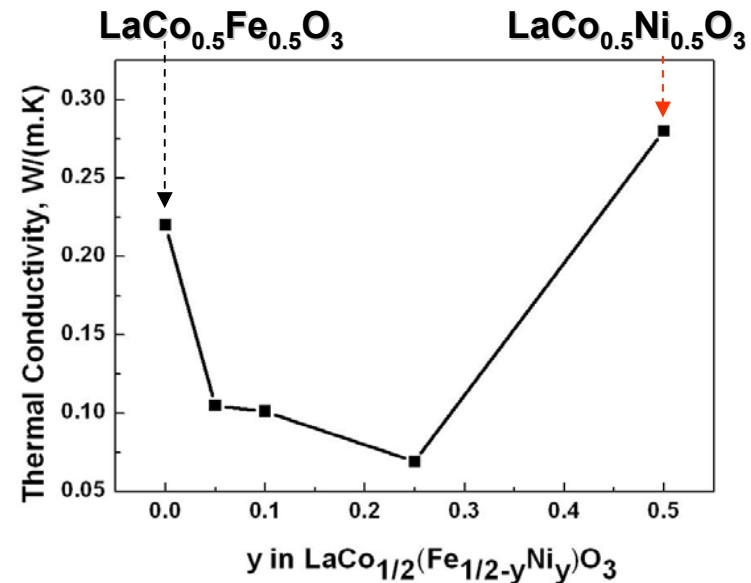
Термоелектрични свойства на $\text{LaCo}_{1/2}(\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y)\text{O}_3$

Коефициент на Зеебек



- Заместените с желязо образци са с по-високи стойности на коефициента на Зеебек, докато за образците с никел коефициента на Зеебек намалява.

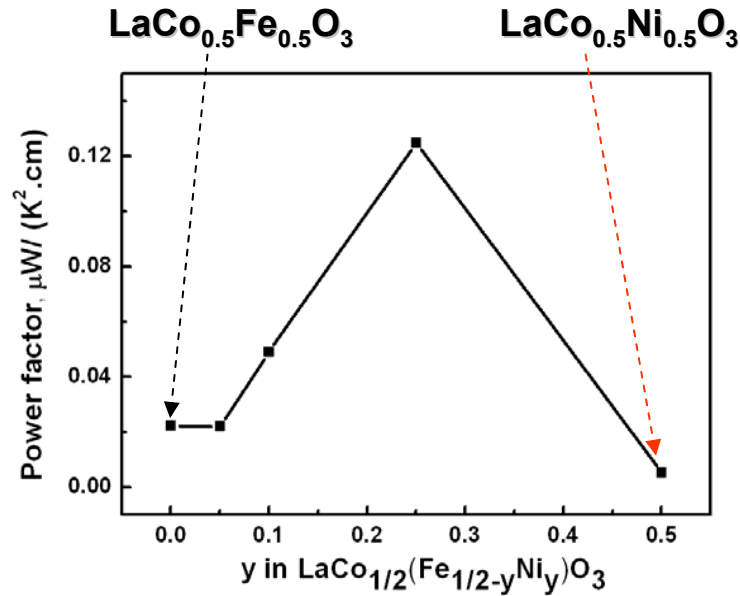
Топлопроводност



- Двойно заместените перовскити имат по-ниски стойности на топлопроводността.

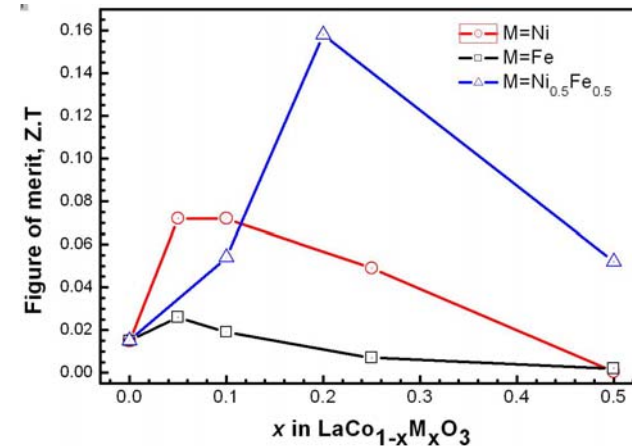
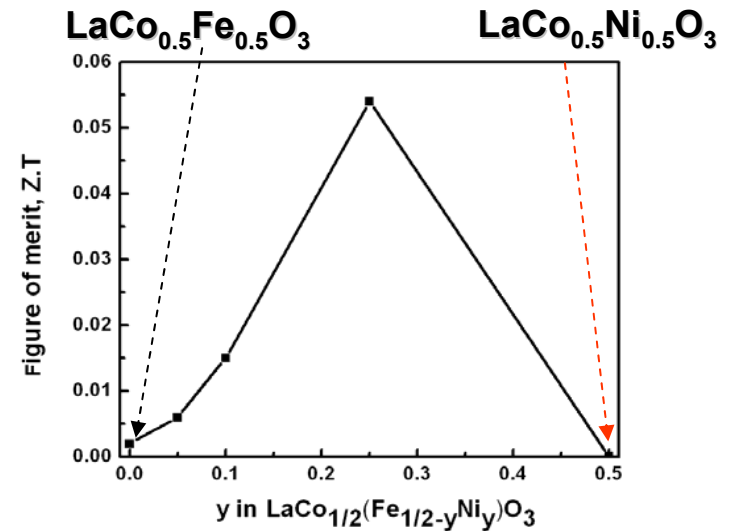
Фактор на мощността ($PF = S^2/\rho$, a) и термоелектрична ефективност ($ZT = S^2T/(\rho\kappa_t)$, b) определени при 300 K като функция на металните добавки: $\text{LaCo}_{1/2}\text{Fe}_{1/2-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

Фактор на мощността



Най-добър състав:
 $\text{LaCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, $ZT=0.16$

Термоелектрична ефективност



ИЗВОДИ:

1. Това изследване демонстрира, че чрез рационален подбор на заместване на кобалта с никелови и желязни йони е възможно да се получат керамики на основата на кобалтови перовскити с желаната термоелектрична ефективност.
2. Двойно заместените кобалтови перовскити представляват интерес и от екологична гледна точка, тъй като никелът и желязото са по-евтини и по-слабо токсични в сравнение с кобалта.
3. Структурният подход за търсене на подходящото катионно заместване може да бъде разширен и към други групи на термоелектрични оксидни материали.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО !

„Настоящият документ е изготвен с финансовата помощ на Европейския социален фонд. ИОНХ - БАН носи цялата отговорност за съдържанието на настоящия документ, и при никакви обстоятелства не може да се приеме като официална позиция на Европейския съюз или Министерство на образованието, младежта и науката Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”