

ПРИРОДА ТА УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ПРИРОДНИХ ТА ШТУЧНИХ ШАРУВАТИХ АЛЮМОСИЛІКАТАХ

О. В. Бойчук

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;
e-mail: 9spiritlucker9@gmail.com*

В огляді наведено аналіз фізико-хімічних властивостей модифікованих природних та штучних шаруватих алюмосилікатів, що формують основу виникнення термоелектричних властивостей в матеріалах на їхній основі. Наведено основні методи модифікування та аналізу структурних та термоелектричних властивостей цих матеріалів. Встановлено пріоритетні напрямки підсилення властивостей перетворення тепла в електрику за рахунок розроблення композиційних матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів із використанням металевих наночастинок, карбіду кремнію, карбону, графену, графеноподібних матеріалів, оксидів металів, які вбудовані у матрицю алюмосилікату.

Ключові слова: шаруватий алюмосилікат, модифікація, композитний матеріал, коефіцієнт Зеебека, структура.

ВСТУП. Одним із добре відомих альтернативних джерел енергії є термоелектричні елементи — матеріали, які генерують електрострум за наявності різниці температур окремих ділянок елемента. В поняття термоелектричних явищ входить сукупність явищ, в яких різниця температур між двома різнорідними твердими або рідкими речовинами створює електричний потенціал або, навпаки, електричний потенціал створює різницю температур. Таким чином, сукупність таких властивостей дозволяє перетворювати теплоту в електрику

в твердих або рідких провідниках, а також здійснювати прямий нагрів або охолодження контактів двох провідників струмом, що проходить [1]. Найбільш широке сучасне застосування цих явищ спостерігаємо за термоелектричної генерації, коли джерелом енергії є відпрацьовані теплові потоки. Такі потоки виникають у геотермальних водах із різницею температур 80–180 °С, в океанських течіях, на сонячних панелях або на електростанціях. Цей підхід «має право на життя» для утилізації теплових втрат, але він має два великих системних недоліки.

Термоелектричні матеріали є досить дорогими і мають низьку ефективність перетворень. У найпоширеніших умовах, коли температура джерела «теплого сміття» вища за температуру навколишнього середовища на кілька десятків градусів, ефективність утилізації втрат за допомогою термоелементів становить близько 0,5%. Поява двох ефектів Зеебека та Пельтьє безпосередньо пов'язана з природою термоелектричних матеріалів (ТЕМ). Термоелектричними властивостями володіють практично всі метали, їхні хімічні сполуки (оксиди, сульфіді, селеніди, фосфіди, карбіди, інтерметалічні сполуки тощо) і сплави, а також багато напівпровідників. Розподіл ТЕМ на термопарні (для вимірювання низьких і високих температур) і матеріали для термоелектрогенераторів (ТЕГ) та термоелектрохімічних пристроїв (ТЕХ) визначають величинами коефіцієнта термо ЕРС (мкВ / К), температурою плавлення, тепло- і електропровідністю і механічними характеристиками [2–4]. Останнім часом до матеріалів для ТЕГ додали телуриди вісмуту, свинцю, сурми та їхні тверді розчини; селеніди вісмуту і сурми; телурид германію, моносульфід самарію, селенід гадолінію, станід і силіцид магнію. В ТЕХ зазвичай використовують телурид вісмуту. До термопарних матеріалів належить низка металевих сплавів із благородних і неблагородних металів [2–6]. Але найбільш привабливими, з точки зору використання у будівлях, вважають шаруваті природні та штучні алюмосилікати, які мають ще назву «геополімери». Саме встановлення причин цієї привабливості, тобто з'ясування фізико-хімічних властивостей, що є основою появи термоелектричних ефектів, та ефек-

тивності використання цих матеріалів й присвячено цей огляд.

Особливості будови природних шаруватих алюмосилікатів. Для більшості глинистих мінералів характерною є шарувата структура, що складається з шарів кремнекисневих тетраедрів і алюмокисневих октаедрів, які накладені один на одного з утворенням елементарного пакету. Розрізняють мінерали типу 1:1, елементарний пакет яких складається з одного тетраедричного та одного октаедричного шару (рис. 1), та мінерали типу 2:1, у пакетах яких один октаедричний шар укладений між двома зовнішніми тетраедричними шарами (рис. 2) [7, 8]. Каолініт, серпентин та ін. належать до мінералів типу 1:1, мінерали групи монтморилоніту, хлориту, слюди та ін. відносять до мінералів типу 2:1. Моносилікати відрізняються великою різноманітністю кремнекисневих радикалів. Для глинистих мінералів, серпентинів, більшості слюд найбільш характерними є каолінітові шари (сітки). В таких сітках $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраедри лежать своїми основами в одній площині, їхні вершини розгорнуті в один бік, а найпростішим фрагментом, що багаторазово повторюється, є шестичленне кільце. У кожному тетраедрі закладено один атом кремнію, до кожного тетраедру належить один атом кисню в його вершині, три інших атоми кисню в основі належать зазначеному тетраедру наполовину. Тобто, на кожен тетраедр припадає 1 атом кремнію, а кисню $1+3/2=2,5$, тобто його «склад» $\text{Si}_1\text{O}_{2,5}$. Усього таких тетраедрів у кільці — шість, але кожен із них належить трьом сусіднім кільцям. Це означає, що на все кільце припадає лише два тетраедри. Звідси загальна формула кільця — $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$.

А всього кремнієкисневого радикалу – $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_{\infty}$. Індекс ∞ при радикалі означає його нескінченну протяжність у двовимірах [7,9]. У кожному кільці такого шару розміщуються аніонні групи $(\text{OH})^-$. Над кожним кільцем знаходиться по три атоми магнію або два атоми алюмінію. Вони перекриваються зверху трьома гідроксильними (OH) групами (рис. 3) [9]. Таким чином, склад каолініту має бути $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$, а серпентину – $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ (рис. 4).

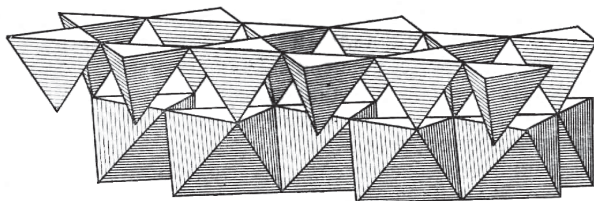


Рис.1. Будова мінералів типу 1:1
Fig. 1. The structure of minerals type 1:1.

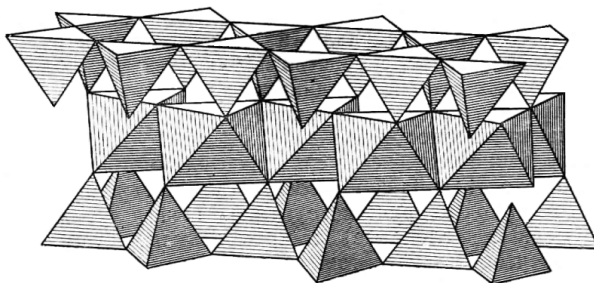


Рис. 2. Будова мінералів типу 2:1
Fig. 2. The structure of minerals type 2:1.

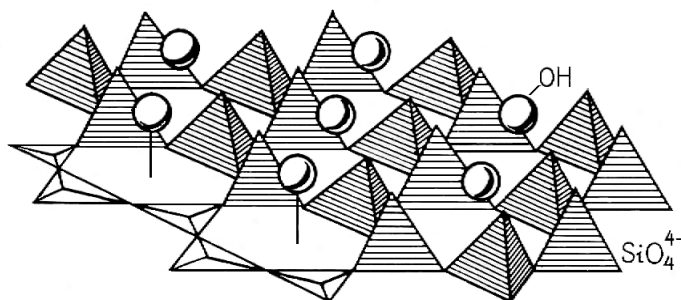
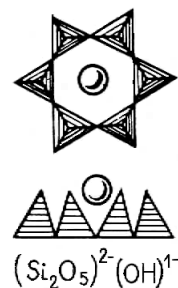


Рис. 3. Будова тетраедричного шару в шаруватих силікатах
Fig. 3. The structure of the tetrahedral layer in layered silicates.

Кожен пакет має нульовий сумарний заряд. Кристал такого мінералу складається з десятків і сотень таких елементарних пакетів, зібраних у стоси і утримуваних ван-дер-ваальсовими силами міжмолекулярного тяжіння.

У тришаровому пакеті мінералів типу (2:1) є два шари тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$, звернених один до одного вершинами, між ними – октаедричний алюмокисневий (магній кисневий) шар. Так виводять структури тальку – $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$, і пірофіліту – $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$ (рис. 4). Сумарний заряд пакета – нульовий [9].

Елементарні пакети мінералів типу (2:1) можуть набувати негативного заряду і в цьому випадку вони фактично є великими полімерними аніонами. Їхній заряд виникає завдяки частковому ізоморфному заміщенню в тетраедричному шарі чотиризарядних катіонів кремнію на тризарядні катіони алюмінію, в деяких випадках і на катіони заліза(III) ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})$), та в октаедричному шарі – тризарядного катіона алюмінію на двозарядний іон магнію або заліза ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{Fe}^{2+})$). Ізоморфне заміщення відбувається в обох типах елементарних шарів, причому для монтморилоніту – переважно в середньому октаедричному шарі [7, 8].



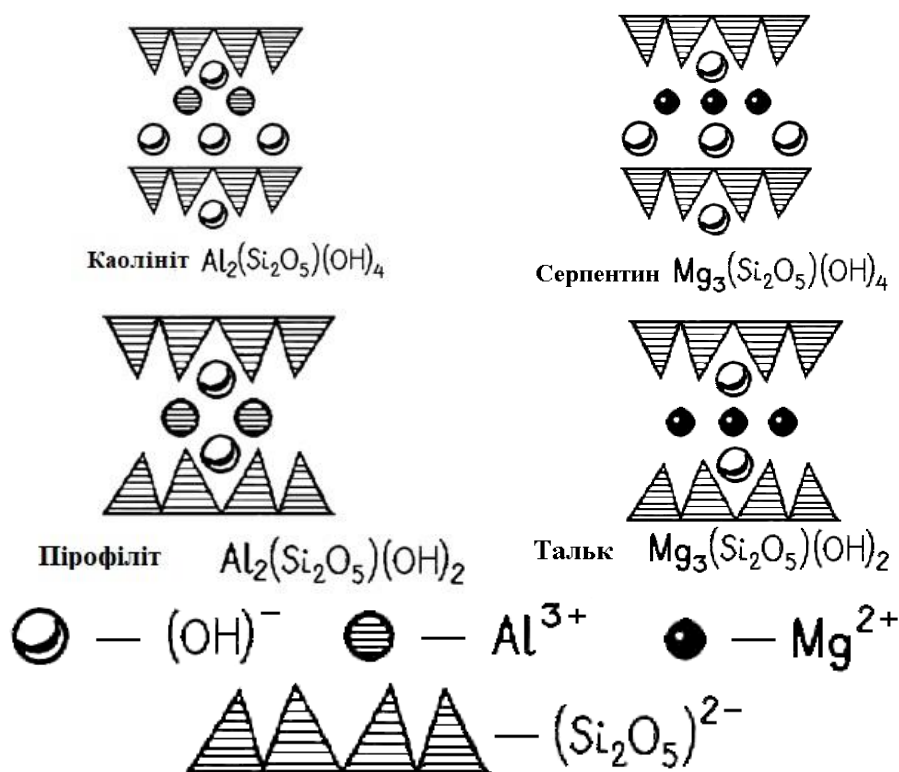


Рис. 4. Схеми основних типів шаруватих силікатів

Fig. 4. Schemes of the main types of layered silicates.

У ґратках мінералів типу 1:1 ізоморфно-го заміщення практично немає і тому їхній негативний заряд невеликий і зумовлений дисоціацією функціональних груп $\equiv\text{SiOH}$ і $=\text{AlOH}$, що утворюються на краях, кутах і місцях зламу елементарних пакетів.

Негативний заряд елементарних пакетів компенсується обмінними катіонами (протионами), укладеними між ними та частково зануреними в лунки (гексагональні порожнечі шестичленних кілець із $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраедрів), утворених зовнішніми кисневими атомами тетраедричних шарів (рис. 3). Внаслідок слабого зв'язку між пакетами в міжпакетний простір проникають молекули розчинника, розсовуючи пакети і сольватуючи обмінні катіони. Тому мінера-

ли групи 2:1 здатні до набухання, зумовленого збільшенням відстані між елементарними пакетами при впровадженні з-поміж них води та інших полярних молекул, аж до повного диспергування на елементарні пакети (Na-форма монтморилоніту), їх легко модифікують кислоти та луги. Мінерали групи 1:1 у воді не набухають і обмінні катіони розташовані лише назовні кристалів [8, 9].

На підставі вищевикладеної будови глинистих мінералів можна сказати, що завдяки наявності в міжпакетному просторі мінералів протионів (обмінних катіонів), а також функціональних груп $\equiv\text{SiOH}$ і $=\text{AlOH}$, що утворюються на краях, кутах і в місцях зламу елементарних пакетів,

шаруваті мінерали повинні легко реагувати з розчинами кислот та лугів з утворенням комбінованих напівпровідних структур, що мають n- та р-тип провідності, який необхідний для появи термоелектричних властивостей.

Хімічне модифікування шаруватих алюмосилікатів. Модифікування шаруватих алюмосилікатів здійснюється шляхом реакції твердого алюмосилікату з концентрованими водними розчинами гідроксидів металів I та II групи або їхніми силікатами [10]. Часто продукти такої взаємодії називають геополімером, або «неорганічним полімером» [11]. Таку назву використовують узагальнено для опису реакції перетворення аморфного алюмосилікату в кристалічні продукти за взаємодії твердого продукту з концентрованими розчинами лугів, або утворення гелієвих систем та композитів, які ще називають «низькотемпературним алюмосилікатним склом» [12], «лужноактивним цементом» [13], «геоцементом» [14], «керамікою на лужному зв'язку» [15], «неорганічним полімерним конкритом» [16] чи «гідрокерамікою» [17]. Незважаючи на цю різноманітність номенклатури, всі ці терміни описують матеріали, які синтезовано за схемою, що дозволяє отримувати складну систему зчеплених алюмосилікатних ланцюгів (рис. 5), яка має певні структурні характеристики.

Зміна кислотності середовища, розміру часток і домішкових обмінних катіонів у шаруватих алюмосилікатах значно впливає на його кислоотно-основні і каталітичні властивості у водних розчинах. Використання водних розчинів підсилює вплив гідролітичних процесів на кількість гідроксидних груп у складі мінералу, які відповідають

за адсорбційні властивості та створюють можливість окисно-деструктивного каталізу за участі мінералу. Також йонообмінна ємність шаруватих алюмосилікатів залежить від ступеня їхньої дисперсності, зі зростанням ступеня дисперсності зростає йонообмінна ємність. Це має велике значення для отримання кислоотно-модифікованих матеріалів (19).

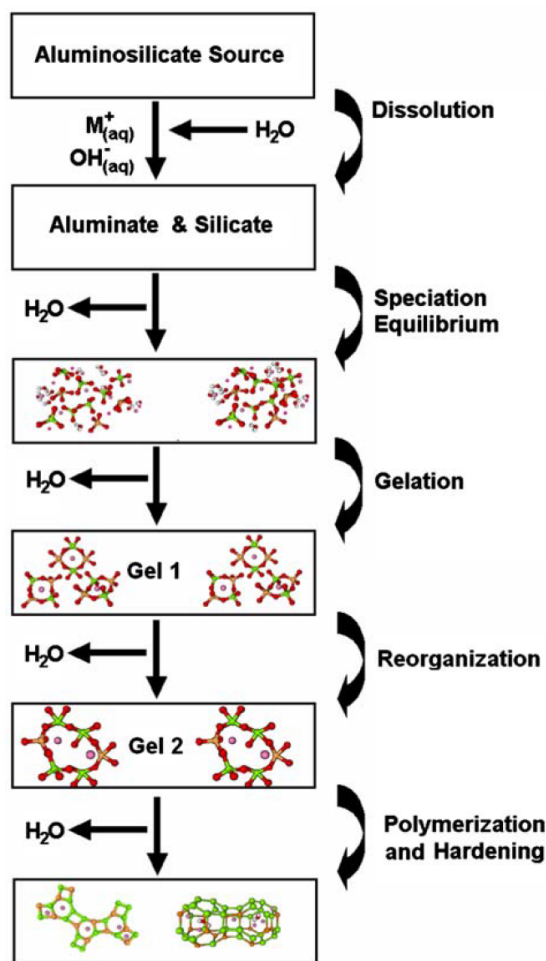


Рис. 5. Концептуальна модель отримання системи зчеплених алюмосилікатних ланцюгів (18)

Fig. 5. Conceptual model of obtaining a system of linked aluminosilicate chains (18).

Модифікування шаруватих алюмосилікатів фосфорною кислотою. Як зазначалося раніше, геополімери можна синтезувати, використовуючи луги як активатори, але їх також можна синтезувати з використанням кислот, таких як фосфорна кислота [20, 21], яка теж здатна утворювати полімери. Наприклад, Le-ping [22] синтезував геополімери з використанням метаколіну, фосфорної кислоти та алюмінієвих порошків, демонструючи, що алюміній допомагає контролювати розмір пор та кількість пор разом з утриманням води у міжшаровому просторі матеріалів. За такою технологією отримано зразки з пористістю від 40 до 83%. Також додавання золи або доменного шлаку дозволяє уникнути перешкод від інших супутніх сполук, які присутні у природних мінералах. Використання фосфорної кислоти дозволяє використовувати високі температури понад 900 °С для зміни електричних властивостей мінералів [23]. Вони можуть мати нижчі діелектричні втрати, ніж ті, які синтезують із використанням лугів. У разі кислотних геополімерів після термічного оброблення спостерігають зниження діелектричної проникності матеріалів та збільшення їхньої провідності [24, 25]. Ці параметри наближені до геополімерів, які активовані лугом. Однак за температур понад 150 °С лужнооброблені матеріали втрачають свої провідні властивості та стають ізоляторами завдяки втраті води з міжшарового простору [26]. Збільшення масової концентрації води в зразку (зволоження) повністю змінює вид спектра імпедансу і еквівалентну схему, що відповідає йому. У ній зникає опір зразка, що відповідає схемі матеріалів із високими провідними властивостями, у 2 рази знижується

опір на електроді відносно повітряно-сухого зразка. Така поведінка досліджуваного матеріалу дозволила припустити у ньому наявність високорухливих зарядів, утворення яких можливе у разі формування провідності в результаті спотворення власної структури мінералу за присутності води (рис. 6), що створює високу щільність зарядів на частках мінералу за малої (середньої за об'ємом) їхньої концентрації. Це є причиною різкого зниження активного опору матеріалу.

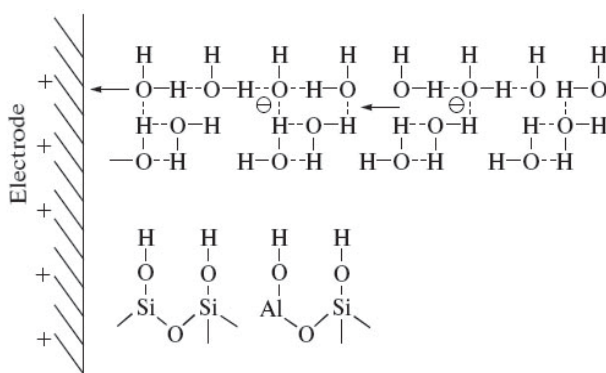


Рис. 6. Схема утворення провідності алюмосилікатів за присутності води [26]

Fig. 6. Scheme of conductivity formation of aluminosilicates in the presence of water [26].

Фосфорна кислота впливає на діелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів за іншим механізмом. За відносно низьких температур молекули води знаходяться у впорядкованих структурах, що пов'язані з фосфат-іонами [27]. За підвищення температури відбувається процес релаксації молекул води та її випаровування. Нарешті, за близько 150 °С провідність відбувається завдяки залишкам протонів фосфорної кислоти [28].

У роботі [22] було синтезовано геополімери з використанням метаколіну,

фосфорної кислоти та алюмінієвих порошків та доведено, що саме алюміній допомагає контролювати розмір пор завдяки утриманню молекул води. Таким способом було синтезовано матеріали з пористістю від 40 до 83%. Через рік у роботі [29] повідомили про можливість регулювання діелектричних властивостей геополімерів на основі фосфорної кислоти та порошків Al_2O_3 - SiO_2 внесенням золи або доменного шлаку, щоб уникнути перешкод від інших сполук, які присутні при використанні природних мінералів. Такі матеріали виявили ще й гарну механічну стійкість, а також зменшення діелектричної проникності за підвищення температури. Пізніше було повідомлено [30], що термічне оброблення модифікованих фосфорною кислотою шаруватих алюмосилікатів за 900 °C перетворювала аморфну фазу алюмосилікату у кристалічні фази кварцу та беулініту. За досягнення температури 1150 °C у цій системі утворився кристобаліт, який має п'єзоелектричні властивості [23]. Таким чином, використання ортофосфорної кислоти як модифікатора може значно змінити електричні, електрохімічні та термоелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів, що робить їх перспективною та дешевою альтернативою існуючим термоелектрикам. Для більш детального розуміння природи утворення цих властивостей розглянемо особливості структури алюмосилікатних ланцюгів за присутності води.

Структурна характеристика алюмосилікатних ланцюгів у гелях та гідрокераміці. В системі зчеплених алюмосилікатних ланцюгів катіони Si^{4+} і Al^{3+} у каркасі алюмосилікатних гелів тетраедрично координовані та пов'язані кисневими містками. Нега-

тивний заряд групи AlO_4^- врівноважений зарядом лужних катіонів (зазвичай Na^+ та/або K^+). Також можливим є отримання матеріалів, які містять багатовалентні катіони за рахунок використання різних комбінації природної сировини [31–35]. ЯМР-спектроскопією на ядрах ^{17}O встановлено, що в таких структурах є чотири AlO_4^- і SiO_4 групи [36] та деякі кінцеві гідроксильні групи на поверхні [37]. Склад алюмінію в лужних розчинах визначають присутністю $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ у всіх, крім найбільш концентрованих алюмінатних розчинів, де спостерігають їхню часткову димеризацію [38]. Тому будь-який залишок $\text{Al}(\text{VI})$ у спектрах ^{27}Al неорганічних полімерів (рис. 7 b, d) є результатом непрореагованої сировини, а не утворення $\text{Al}(\text{VI})$ у складі продуктів реакції. Найбільш вивченою сполукою є метакаолін. Основна відмінність у координації між алюмінієм метакаоліну та каоліну за присутності домішок золи (карбону) полягає в тому, що останні мають вищий вміст $\text{Al}(\text{IV})$, ніж метакаолін (рис. 7 в). З підвищенням швидкості реакції з лугами сигнал стає різкішим, показуючи високий ступінь структурної впорядкованості, подібний до характерного піку тетраедричного алюмінію в цеолітах (рис. 7d) [39, 40, 41]. Продукти реакції метакаоліну містять переважно $\text{Al}(\text{IV})$ (~60 ppm) зі слідовими кількостями $\text{Al}(\text{VI})$ (~10 ppm) [10]. Метакаолін містить приблизно однакові кількості $\text{Al}(\text{IV})$, $\text{Al}(\text{V})$ (~30 ppm) та $\text{Al}(\text{VI})$ [40] (рис. 2 а). Широкі вершини є результатом дуже порушеної геометрії всіх трьох алюмінієвих ділянок. А під час лужної реакції $\text{Al}(\text{V})$ і $\text{Al}(\text{VI})$ переходять у тетраедричні позиції з лужним катіоном для підтримки електронейтральності [10].

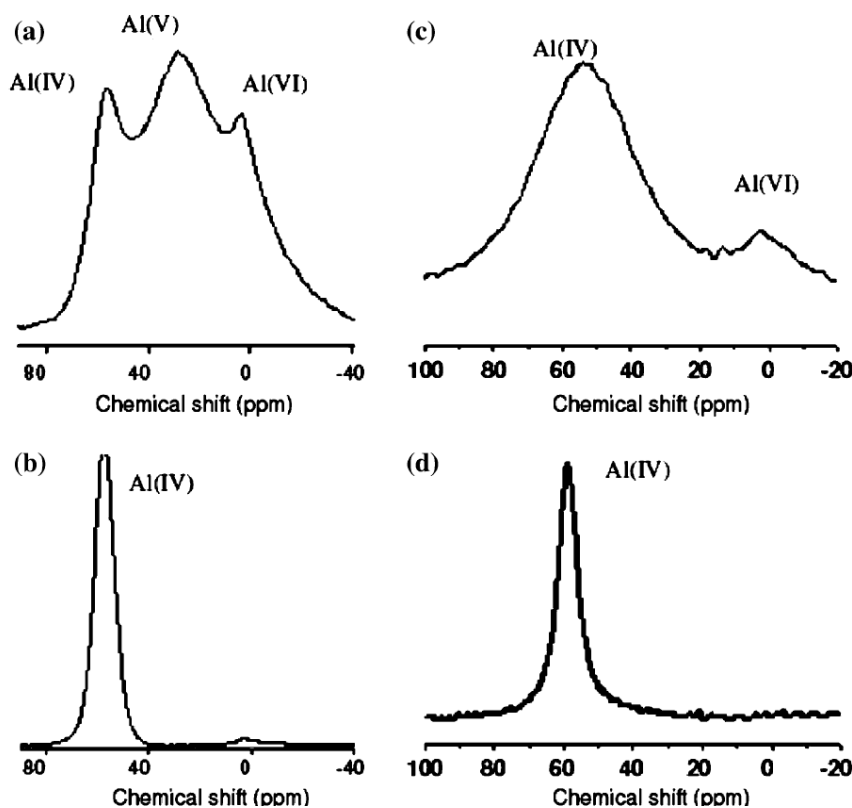


Рис. 7. ^{27}Al ЯМР-спектри: (а) метакаолін, (б) Na-геополімер на основі метакаоліну зі співвідношенням Si/Al 2.15, (с) метакаолін із летючою золою та (д) Na-геополімер після NaOH активації летючої золи (20 год.)

Fig. 7. ^{27}Al MAS-NMR spectra of (a) metakaolin, (b) metakaolinbased Na-geopolymer from metakaolin with Si/Al ratio of 2.15, (c) metakaolin with fly ash, and (d) Na-geopolymer from NaOH activation of fly ash (20 h).

Такий вплив модифікації на ступінь окиснення алюмінію та геометрію матеріалу дозволяє припустити можливість зміни їхніх електричних властивостей, а також зміни типу провідності, тобто формування р-п-гетеропереходів.

Матеріали на основі шаруватих алюмосилікатів вважають «рентгеноаморфними» [35, 42, 43] завдяки наявності «нехарактерного горбу» з центром близько $27\text{--}29^\circ 2\Theta$ рентгеновської дифракції (РФА) порошку (рис. 8), який можна спостерігати на

XRD- дифрактограмах багатьох, переважно аморфних матеріалів, включаючи деякі силікатні гелі [44] та алюмосилікатні цеолітні гелі до кристалізації [45]. Подібність цих XRD- дифрактограм пов'язано з характерним зв'язком відстані каркасів неорганічних оксидів. Однак автори [10, 46, 47, 48] також відзначили утворення фаз, описаних як напівкристалічні або полікристалічні, що виникають у кількох випадках, особливо там, де мало або зовсім немає розчинного кремнію, який міститься в розчині лугу.

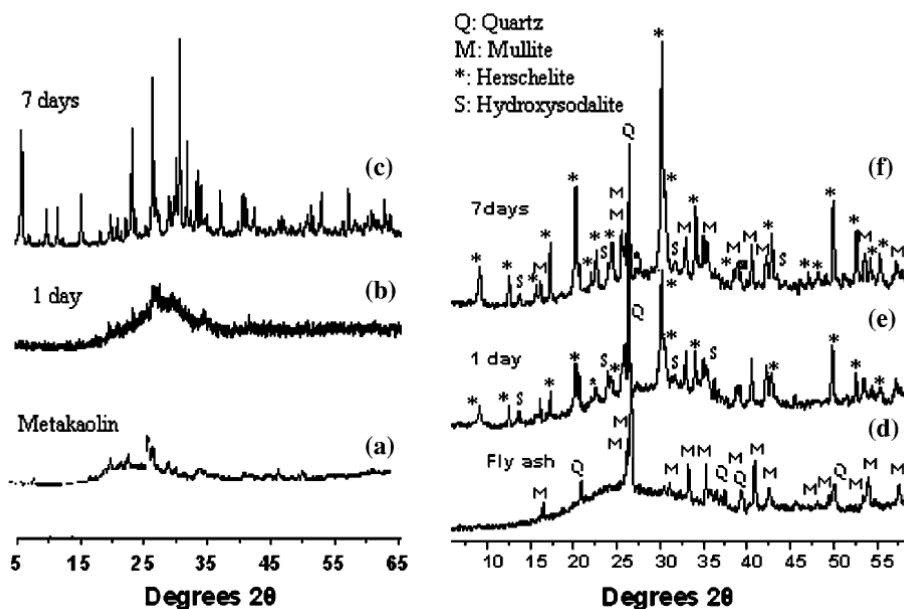


Рис. 8. XRD-дифрактограми (а) типового метакеоіліну (з незначними домішками мусковіту), (б) алюмосилікат складу NaAlSiO_4 з різним часом синтезу: 1 день (с); 7 днів після синтезу з утворенням цеоліту X, (д); алюмосилікат із домішками золи (е); алюмосилікат із домішками золи після витримки 20 годин, 85°C та (ф) 7 днів за 85°C

Fig. 8. XRD-diffractograms of (a) typical metakaolin (with slight muscovite impurity), (b) aluminosilicate NaAlSiO_4 obtained after 1 day and (c) 7 days after synthesis with formation zeolite X, (d) aluminosilicate with ash admixtures (e), aluminosilicate with ash admixtures at 20 h, 85°C and (f) 7 days at 85°C .

Застосування гідротермального лужного синтезу з використанням каолінової глини, метакеоіліну та інших шаруватих алюмосилікатів зі внесенням золи можуть призводити до утворення цеолітів із різними каркасами залежно від умов реакції (температура, лужний катіон, співвідношення Si/Al тощо) [49–52]. Високий вміст води дуже впливає на кінцевий продукт реакції у висококонцентрованих іонних розчинах [53, 54]. Хоча вид силікату і алюмінату значною мірою визначають концентрацією лугу та співвідношенням Si/Al у розчині, розведення дозволяє покращити транспорт фази розчину та її реорганізацію [53]. Центри кристалізації в розчині забез-

печуються саме алюмосилікатними речовинами, зріст яких є результатом дифузії молекул розчинених компонентів. За цих умов ріст відбувається без стеричних перешкод, що забезпечує утворення повністю кристалічних осадів [55] (рис. 8). Однак наявність взаємодії іонних форм та стеричних перешкод зі зростанням преципітату призводять до отримання матеріалу, якому бракує далекого впорядкування, тому вони й виглядають аморфними на XRD, як показано на рис. 8. Таким чином, навіть за наявності кристалічних фаз їхня ідентифікація в таких системах є достатньо складним й не завжди вирішальним завданням. Тому для прогнозування термоелектричних

властивостей першою чергою слід враховувати взаємозв'язок ступеня окиснення алюмінію, геометрії матеріалу та його електропровідності.

Термоелектричні властивості шаруватих алюмосилікатів. Останні два десятиліття після відкриття термоелектричного ефекту в цементвмісних матеріалах спостерігаємо підвищений інтерес до всіх шаруватих алюмосилікатів [56, 57]. Однак дослідження термоелектричних властивостей модифікованих алюмосилікатів та композиційних матеріалів на їхній основі почалося тільки нещодавно [56, 57]. У роботах [56, 57] було проаналізовано походження термоелектричного ефекту в цементних пастах, що містять сталеві волокна. Було визначено існування позитивного заряду у об'ємі пасти завдяки формуванню р-п-гетеропереходу на межі алюмосилікатна матриця – волокно. Також було встановлено, що іонний транспорт зумовлений наявністю води, що міститься всередині пор та сприяє появі термоелектричного ефекту та формуванню іонної провідності [58, 59]. Додатковим фактором впливу є температура, яка створює умови втрачання води, що зменшує частку іонної провідності та збільшує електронну [59]. В роботі [60] було проаналізовано вплив концентрації лугу та домішок карбону (золи) на реалізацію та значення ефекту Зеебека в шаруватих алюмосилікатах на основі метакаоліну та портландцементу. Встановлено, що збільшення концентрації лугу підвищило щільність зразків, сприяючи формуванню транспорту електронів. Це призвело до отримання більш високих значень термоелектричних коефіцієнтів, ніж у контрольних зразках на основі порт-

ландцементу. Також було доведено, що температури затвердіння алюмосилікатів не впливають на значення коефіцієнтів Зеебека у матеріалах на основі метакаоліну. Однак вона впливає на термоелектричні властивості в матеріалах, що містять карбон. Встановлено, що метакаолін є термоелектриком р-типу з іонною провідністю, а наявність наповнювачів дозволяє отримувати позитивно заряджені електронні вакансії (дірки). Завдяки цьому було отримано матеріали зі значенням коефіцієнту Зеебека 1736–2170 мкВ/°С, що на два порядки перевищує контрольні зразки (2,69 мкВ/°С)[61] (табл. 1). Такий матеріал може функціонувати як термопара або як матеріал, що генерує теплову енергію. Вплив градієнта температури досліджено у роботі [62] у зразках на основі цеолітно-зольного покриття зразків портландцементу. При порівнянні цих композитних матеріалів з чистим портландцементом встановлено ефект зниження температури на 4–6 °С відносно контрольних зразків. Запропоновано механізм формування ефекту зниження тепловіддачі для випадку лужних активаторів (KOH, NaOH і NaSiO₃), який полягає в утворенні порожнеч у мікроструктурі та порах матеріалу.

Іншими добавками для утворення термоелектричних властивостей в шаруватих алюмосилікатах є оксиди металів та карбід кремнію [63, 64]. Цей ефект посилюється використанням нанорозмірних оксидів металів, особливо ZnO, що мають високу поверхневу щільність енергії електронних станів близько рівня Фермі [63]. Однак у цьому випадку теплопровідність також підвищується, що є чинником зниження ефективності перетворення тепла, який

залежить безпосередньо від коефіцієнту Зеебека, але обернено від теплопровідності [64]. Іншим варіантом є нанокарбід крем-

нію (SiC), який збільшує ефект Зеебека у зразках шаруватих алюмосилікатів завдяки появі квантового розмірного ефекту [65].

Таблиця 1

Склад та термоелектричні параметри матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів

Table 1

Composition and thermoelectric parameters of materials based on layered aluminosilicates.

№	Матеріал	Склад	Коефіцієнт Зеебека $\mu\text{V K}^{-1}$	Електропровідність Cm cm^{-1}	Посилання на літературу
1	Метакаолін	–	1736–2170 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	–	[66]
2	ZnO	–	-85	–	[67]
5	MXene на основі молібдену	$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$	-47.3	1380	[68]
6	MXene на основі молібдену	$\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$	-27.5	614	[68]
7	MXene на основі молібдену	Mo_2CT_x	-30.5	1252	[68]
8	CNT глина	вуглецеві нанотрубки	37.8	8.06	[69]
9	CNT глина з добавкою трифенілфосфіну	–	- 0.025	48.1	[69]
10	CNT глина з добавкою тетраціанохіно- диметану	–	43.6	58.5	[69]

Композиційні термоелектричні матеріали на основі шаруватих алюмосилікатів. Для підвищення напруги, яка виникає за

рахунок теплового ефекту в термоелектриках, пропонують використовувати композиційні матеріали, в яких шаруватий

алюмосилікат та його модифіковані форми є матрицею, до якої з метою підвищення внутрішньої температури додають металеві наночастинки, графени, карбонові нанотрубки (CNT) та двовимірні карбіді перехідних металів (MXene). Ці матеріали за рахунок накопичення додаткової теплоти створюють мікроділянки з напругою по всій поверхні матриці. Такі матеріали з певними добавками і навіть поодиночі за певних умов можуть працювати як термоелектрики або п'єзоелектрики. В роботі [70] було зроблено 3-D-модель шаруватого алюмосилікату з оксидом графену, який змінив його реологічні властивості та створив мережу провідності між обома матеріалами. Іншим прикладом є те, що показали Сюй і Чжан [71], які об'єднали графен із шаруватим алюмосилікатом для створення багатифункціонального суперконденсатора, відкриваючи можливість досліджувати поєднання між цим матеріалом та струмовими конденсаторами. У роботі [72] було розроблено композитний матеріал на основі шаруватого алюмосилікату, вуглецю з біомаси, перекису водню та пінополістиролу, який діяв як система зберігання енергії.

ВИСНОВКИ. У підсумку можна сказати, що термоелектричні властивості матеріалів на основі шаруватих алюмосилікатів, навіть коли генерована напруга є відносно малою, може сприяти виробництву енергії у будівлях та навіть у великих будівельних районах. Головним завданням для вирішення цього питання є збільшення напруги, що утворюється за рахунок теплового ефекту. У цьому сенсі найбільш перспективним вважають використання кислотного та лужного модифікування природних та

штучних мінералів, використання композитів цих модифікатів, що містять металеві наночастинки, карбід кремнію, карбонові сполуки, графен та графеноподібні матеріали, оксиди металів, вбудованих у матрицю алюмосилікату, й може сприяти підвищенню внутрішньої температури. Крім цього, такі матеріали відкривають можливість для перетворення різних видів енергії (теплової, сонячної, механічної) у електричну. Поєднання оксидів металів і графену у складі композиту має потенціал. З точки зору термоелектричних властивостей використання матриці шаруватого алюмосилікату в поєднанні з нанорозмірними металами та/квантовими точками може бути чинником, який сприяє посиленню ефекту Зеебека. Зрештою, ще є проблеми, які потрібно вирішити це: вплив дисперсія-добавок до алюмосилікатної матриці; оптимізація активації вихідних матеріалів за рахунок внесення таких домішок: зола та метаклаїн; розвиток аналітичних методів для оцінки комбінованих ефектів; теоретичне моделювання та проектування матеріалів, інтеграція з іншими процесами для максимального перетворення енергії. Крім цього, є й комерційні аспекти, такі як постачання матеріалів, масштабування виробничого процесу, відтворюваність і стабільна продуктивність.



Роботу виконано за підтримки НАН України у рамках бюджетної програми 316НТ «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження».

THE NATURE AND CONDITIONS OF FORMATION
OF THERMOELECTRIC PROPERTIES IN NATURAL
AND ARTIFICIAL LAYERED ALUMOSILICATES**Boyчук O. V.**

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;
email: 9spiritlucker9@gmail.com*

The review analyzes the physical and chemical properties of modified natural and artificial layered aluminosilicates, which form the basis for the emergence of thermoelectric properties in materials based on them. It represents the main methods of modification and analysis of structural and thermoelectric properties of these materials. Chemical modification of layered aluminosilicates is carried out by the reaction of solid aluminosilicate with concentrated aqueous solutions of metal hydroxides of groups I and II, their silicates, or phosphoric acid. The products of such interaction are called geopolymer. This name used to describe the reaction of the transformation of amorphous aluminosilicate into crystalline products during the interaction the solid product with concentrated alkali solutions of metals from the groups I and II, or the formation of composites and gel systems. The change in particle size, acidity of the media and impurity exchangeable cations in layered aluminosilicates significantly affects its acid-base and catalytic properties in aqueous solutions. The use of aqueous solutions increases the effect of hydrolytic processes on the number of hydroxide groups in the composition of the mineral, which are responsible for the adsorption

properties and create the possibility of oxidative-destructive catalysis with the participation of the mineral. The ion-exchange capacity of layered aluminosilicates depends on the degree of their dispersion. The increasing degree of the Perdispersion level increases the ion-exchange capacity of the material. It is also possible to modify layered aluminosilicates with phosphoric acid, which can form polymers. Using phosphoric acid allows high temperatures over 900 C to change the electrical properties of minerals. The priority directions for strengthening the properties of heat-to-electricity conversion through the development of composite materials based on layered aluminosilicates using metal nanoparticles, silicon carbide, carbon, graphene, graphene-like materials, and metal oxides embedded in the aluminosilicate matrix have been established.

Keywords: layered aluminosilicate, modification, composite material, Seebeck coefficient, structure.

ЛІТЕРАТУРА

1. Synder G.J. & Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008. 7. P. 105–114.
2. Xie W., Wang S., Zhu S., He J., Tang X., Zhang Q., & Tritt T. M. High performance Bi₂Te₃ nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 2013. 48(7). P. 2745–2760.
3. Hicks L.D. & Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B.*, 1993. 47(24). P. 16631–16634.
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001. 413(6856). P. 597–602.

5. Uchida K., Takahashi S., Harii K., Ieda J., Koshibae W., Ando K., ... & Saitoh E. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*, 2008. **455**(7214). P. 778–781.
6. Gunawan A., Lin C. H., Buttry D. A., Mujica V., Taylor R. A., Prasher R. S., & Phelan P. E. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*, 2013. **17**(4). P. 304–323.
7. Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. С. 348–393.
8. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 150 с.
9. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. С. 239–252.
10. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *J. Thermal Anal*, 1991. **37**. P. 1633–1656.
11. Van Wazer JR. Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations. *Inorg Macromol Rev.*, 1970. **1**. P. 89.
12. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Wasitiels J., & Wu X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of materials science*, 1996. **31**(1). P. 71–79.
13. Palomo A., & dela Fuente J.L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research*, 2003. **33**(2). P. 281–288.
14. Krivenko P.V. Alkaline cements. In *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine*, 1994. **1**. P. 11–129.
15. Mallicoat S., Sarin P., Kriven W.M. Novel, Alkali-Bonded, Ceramic Filtration Membranes. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2005. **26**. P. 37–44.
16. Sofi M., Van Deventer J.S.J., Mendis P.A., & Lukey G.C. Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC). *Journal of Materials Science*, 2007. **42**(9). P. 3107–3116.
17. Bao Y., Grutzeck M.W., & Jantzen C.M. Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. **88**(12). P. 3287–3302.
18. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., & van Deventer J.S. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 2007. **42**(9). P. 2917–2933.
19. Вяткина О. В., Першина Е. Д., & Каздобин К. А. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде. *Украинский химический журнал*, 2006. **72**(7). С. 19–24.
20. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 . *Materials Letters*, 2014. **116**. P. 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.075>.
21. Louati S., Baklouti S., & Samet B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kalinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016. **2016**. P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
22. Le-Ping L., Xue-Min C., Shu-Heng Q., Jun-Li Y., & Lin Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Applied Clay Science*, 2010. **50**(4). P. 600–603. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004>.
23. Akimov S.V., Dudnik E.F., Duda V.M., Tomchakov A.N. Partial ferroelastics. *Ferroelectrics*, 2004. **307**(1). P. 13–18. <https://doi.org/10.1080/00150190490498433>.
24. Cui X.M., Liu L.P., He Y., Chen J.Y., & Zhou J. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **130**(1–2). P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.039>.
25. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Enhanced dielectric performance of metakaolin- H_3PO_4 geopolymers. *Materials*

- Letters*, 2016. **164**. P. 299–302.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.172>.
26. Pershina E., Karpushin N., & Kazdobin K. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2010. **46**(4). P. 339–347.
 27. Kokhanenko E. V., Kokhanenko V. V., Pershina K. D., Karpushin N. A., & Kazdobin K. A. The Red-Ox. and Conducting Properties of the Natural Aluminosilicate Treated by Phosphate-Ions. *Uchenye Zapiski Tavricheskogo Nat. Univ. Ser. Biologiya i Khimiya*, 2010. **23**(621). P. 177–187.
 28. Douiri H., Kaddoussi I., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016. **445**. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013>.
 29. Liu L.P., Cui X.M., He Y., & Yu J.L. Study on the dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers. In *Materials Science Forum*, 2011. **663**. P. 538–541.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.663-665.538>.
 30. Liu L.P., Cui X.M., He Y., Liu S.D., & Gong S.Y. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Materials Letters*, 2012. **66**(1). P. 10–12.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.043>.
 31. Lee W.K.W., & Van Deventer J.S.J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*, 2002. **32**(4). P. 577–584.
 32. Alonso S., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 2001. **47**(1–2). P. 55–62.
 33. Yip C.K., Lukey G.C., & Van Deventer J.S. Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials. *Ceramic Transactions*, 2004. **153**. P. 187–209.
 34. Yip C.K., & Van Deventer J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*, 2003. **38**(18). P. 3851–3860.
 35. Granizo M.L., Alonso S., Blanco-Varela M.T., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002. **85**(1). P. 225–231.
 36. Shubbar A.A., Sadique M., Kot P., & Atherton W. Future of clay-based construction materials—A review. *Construction and Building Materials*, 2019. **210**. P. 172–187.
 37. Zhang X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Jia D., Li H., & Colombo P. Porous geopolymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021. **150**. 106629.
 38. Swaddle T.W., Salerno J., & Tregloan P.A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*, 1994. **23**(5). P. 319–325.
 39. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., & Sanz J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*, 2006. **91**(1–3). P. 111–119.
 40. Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., & Van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. **44**(4). P. 832–839.
 41. Palomo A., Alonso S., Fernandez Jiménez A., Sobrados I., & Sanz J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004. **87**(6). P. 1141–1145.
 42. Barbosa V. F., MacKenzie K. J., & Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International journal of inorganic materials*, 2000. **2**(4). P. 309–317.

43. Alonso S., & Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*, 2001. **31**(1). P. 25–30.
44. Brinker C.J., & Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press: London. *United Kingdom*, London. 1990. 980 p.
45. Yang S., Navrotsky A., & Phillips B.L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system $5.15 \text{ Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.28 \text{ SiO}_2 - 165\text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. **104**(25). P. 6071–6080.
46. Rowles M., & O'connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. **13**(5). P. 1161–1165.
47. Palomo A., & Glasser F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British ceramic. Transactions and journal*, 1992. **91**(4). P. 107–112.
48. Van Jaarsveld J.G.S., & Van Deventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, 1999. **29**(8). P. 1189–1200.
49. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972. **12**. P. 1254–1259.
50. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972. **22**. P. 2534–2546.
51. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic, London. 1982. 360p.
52. Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types, 5th revised edition. Elsevier, Amsterdam. 2001. 308 p.
53. Swaddle T.W. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001. **219**. P. 665–686.
54. Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., Kriven W.M., & Van Deventer J.S. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 2005. **44**(23). P. 8899–8908.
55. Provis J.L., Lukey G.C., & van Deventer J.S. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of materials*, 2005. **17**(12). P. 3075–3085.
56. Wen S., & Chung, D.D.L. Origin of the thermoelectric behavior of steel fiber cement paste. *Cement and concrete research*, 2002. **32**(5). P. 821–823.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00754-2).
57. Wen S., & Chung D.D.L. Effect of fiber content on the thermoelectric behavior of cement. *Journal of materials science*, 2004. **39**(13). P. 4103–4106.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000033389.83459.8f>.
58. Sun M., Li Z., & Song X. Piezoelectric effect of hardened cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 2004. **26**(6). P. 717–720.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00104-5).
59. Cao J., & Chung D.D.L. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials. *Cement and concrete research*, 2005. **35**(4). P. 810–812.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.036>.
60. Cai J., Tan J., & Li X. Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 2020. **237**. P. 117757.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117757>.
61. Li J., Tay B.W. Y., Lei J., & Yang E.H. Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 2021. **272**. P. 121615.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121615>.

62. Anshul A., Moinuddin A.A., Azad A.M., Khera P., Dehariya K., Bherwani H., .. & Kumar S. Morphologically designed micro porous zeolite-geopolymers as cool coating materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2020. **398**. P. 123022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123022>.
63. Ji T., Zhang X., & Li W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings. *Construction and Building Materials*, 2016. **115**. P. 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.035>.
64. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010. **20**(3). P. 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.v20:310.1002/adfm.200901512>.
65. Cai J., & Li X. Thermoelectric properties of geopolymers with the addition of nano-silicon carbide (SiC) powder. *Ceramics International*, 2021. **47**(14). P. 19752–19759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.313>.
66. Díaz E.E.S., & Barrios V.A.E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. *Construction and Building Materials*, 2022. **315**. P. 125774.
67. Aw Y.Y., Yeoh C.K., Idris M.A., Teh P.L., Hamzah K.A., & Sazali S.A. Effect of printing parameters on tensile, dynamic mechanical, and thermoelectric properties of FDM 3D printed CABS/ZnO composites. *Materials*, 2018. **11**(4). P. 466.
68. Kim H., Anasori B., Gogotsi Y., & Alshareef H.N. Thermoelectric properties of two-dimensional molybdenum-based MXenes. *Chemistry of Materials*, 2017. **29**(15): P. 6472–6479.
69. Kim M.H., Cho C.H., Kim J.S., Nam T.U., Kim W.S., Lee T. I., & Oh J.Y.. Thermoelectric energy harvesting electronic skin (e-skin) Patch with reconfigurable carbon nanotube clays. *Nano Energy*, 2021. **87**. P. 106156.
70. Xia M., & Sanjayan J. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials & Design*, 2016. **110**. P. 382–390.
71. Xu J., & Zhang D. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer. *Electrochimica Acta*, 2017. **224**. P. 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.045>.
72. Liu F., Zhao B., Wu W., Yang H., Ning Y., Lai Y., & Bradley R. Low cost, robust, environmentally friendly geopolymer-mesoporous carbon composites for efficient solar powered steam generation. *Advanced Functional Materials*, 2018. **28**(47). P. 1803266. <https://doi.org/10.1002/adfm.v28.4710.1002/adfm.201803266>.

REFERENCES

1. Synder G.J. & Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*. 2008. **7**:105–114.
2. Xie W., Wang S., Zhu S., He J., Tang X., Zhang Q., & Tritt T. M. High performance Bi₂Te₃ nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*. 2013. **48**(7): 2745–2760.
3. Hicks L.D. & Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B*. 1993. **47**(24): 16631–16634.
4. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., & O'quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*. 2001. **413**(6856): 597–602.
5. Uchida K., Takahashi S., Harii K., Ieda J., Kohshibae W., Ando K., ... & Saitoh E. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*. 2008. **455**(7214): 778–781.
6. Gunawan A., Lin C. H., Buttry D. A., Mujica V., Taylor R. A., Prasher R. S., & Phelan P. E. Liquid thermoelectrics: review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and microscale thermophysical engineering*. 2013. **17**(4): 304–323.

7. Godovikov A.A. Mineralogiya. M.: Nedra, 1983. 348–393 pp.
8. Kokotov YU.A. Ionity i ionnyj obmen. L.: Himiya, 1980. 150 p.
9. Bulah A.G. Mineralogiya s osnovami kristallografii. M.: Nedra, 1989. 239–252 pp.
10. Davidovits J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *J. Thermal Anal.* 1991. **37**: 1633–1656.
11. Van Wazer JR. Equilibria and kinetics in inorganic polymerizations. *Inorg Macromol Rev.* 1970. **1**: 89.
12. Rahier H., Van Mele B., Biesemans M., Was-tiels J., & Wu X. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of materials science.* 1996. **31**(1): 71–79.
13. Palomo A., & dela Fuente J.L. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes: Part I. Stabilisation of boron. *Cement and Concrete Research.* 2003. **33**(2): 281–288.
14. Krivenko P.V. Alkaline cements. *In Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine.* 1994. **1**: 11–129.
15. Mallicoat S., Sarin P., Kriven W.M. Novel, Alkali-Bonded, Ceramic Filtration Membranes. *Ceramic Engineering and Science Proceedings.* 2005. **26**: 37–44.
16. Sofi M., Van Deventer J.S.J., Mendis P.A., & Lukey G.C. Bond performance of reinforcing bars in inorganic polymer concrete (IPC). *Journal of Materials Science.* (2007). **42**(9): 3107–3116.
17. Bao Y., Grutzeck M.W., & Jantzen C.M. Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low-activity waste. *Journal of the American Ceramic Society.* 2005. **88**(12): 3287–3302.
18. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., & van Deventer J.S. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science.* 2007. **42**(9): 2917–2933.
19. Vyatkina O.V., Pershina E.D., & Kazdobin K.A. Priroda kislotno-osnovnoj i kataliticheskoj aktivnosti montmorillonita v vodnoj srede. *Ukrainskij himicheskij zhurnal.* 2006. **72**(7): 19–24.
20. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H_3PO_4 . *Materials Letters.* 2014. **116**: 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.075>.
21. Louati S., Baklouti S., & Samet B. Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kalinitic clay. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2016. **2016**: 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/2359759>.
22. Le-Ping L., Xue-Min C., Shu-Heng Q., Jun-Li Y., & Lin Z. Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers. *Applied Clay Science.* 2010. **50**(4): 600–603. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.004>.
23. Akimov S.V., Dudnik E.F., Duda V.M., Tomchakov A.N. Partial ferroelastics. *Ferroelectrics.* 2004. **307**(1): 13–18. <https://doi.org/10.1080/00150190490498433>.
24. Cui X.M., Liu L.P., He Y., Chen J.Y., & Zhou J. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss. *Materials Chemistry and Physics.* 2011. **130**(1–2): 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.039>.
25. Douiri H., Louati S., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Enhanced dielectric performance of metakaolin- H_3PO_4 geopolymers. *Materials Letters.* 2016. **164**: 299–302. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.172>.
26. Pershina E., Karpushin N., & Kazdobin K. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2010. **46**(4): 339–347.
27. Kokhanenko E. V., Kokhanenko V. V., Pershina K. D., Karpushin N. A., & Kazdobin K. A. The Red.-Ox. and Conducting Properties of the Natural Aluminosilicate Treated by Phos-

- phate-Ions. *Uchenye Zapiski Tavrichesko-go Nat. Univ. Ser. Biologiyaikhimiya*. 2010. **23**(621): 177–187.
28. Douiri H., Kaddoussi I., Baklouti S., Arous M., & Fakhfakh Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. **445**: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.013>.
29. Liu L.P., Cui X.M., He Y., & Yu J.L. Study on the dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers. In *Materials Science Forum*. 2011. **663**: 538–541. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.663-665.538>.
30. Liu L.P., Cui X.M., He Y., Liu S.D., & Gong S.Y. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures. *Materials Letters*. 2012. **66**(1): 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.08.043>.
31. Lee W.K.W., & Van Deventer J.S.J. The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements. *Cement and Concrete Research*. 2002. **32**(4): 577–584.
32. Alonso S., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*. 2001. **47**(1–2): 55–62.
33. Yip C.K., Lukey G.C., & Van Deventer J.S. Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials. *Ceramic Transactions*. 2004. **153**: 187–209.
34. Yip C.K., & Van Deventer J.S.J. Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Materials Science*. 2003. **38**(18): 3851–3860.
35. Granizo M.L., Alonso S., Blanco-Varela M.T., & Palomo A. Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. **85**(1): 225–231.
36. Shubbar A.A., Sadique M., Kot P., & Atherton W. Future of clay-based construction materials—A review. *Construction and Building Materials*. 2019. **210**: 172–187.
37. Zhang X., Bai C., Qiao Y., Wang X., Jia D., Li H., & Colombo P. Porous geopolymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021. **150**: 106629.
38. Swaddle T.W., Salerno J., & Tregloan P.A. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates. *Chemical Society Reviews*. 1994. **23**(5): 319–325.
39. Fernández-Jiménez A., Palomo A., Sobrados I., & Sanz J. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous materials*. 2006. **91**(1–3): 111–119.
40. Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., & Van Deventer J.S.J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. **44**(4): 832–839.
41. Palomo A., Alonso S., Fernandez-Jiménez A., Sobrados I., & Sanz J. Alkaline activation of fly ashes: NMR study of the reaction products. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. **87**(6): 1141–1145.
42. Barbosa V. F., MacKenzie K. J., & Thaumaturgo C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International journal of inorganic materials*. 2000. **2**(4): 309–317.
43. Alonso S., & Palomo A. Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures. *Cement and Concrete Research*. 2001. **31**(1): 25–30.
44. Brinker C.J., & Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press: London. *United Kingdom*. London. 1990. 980 p.
45. Yang S., Navrotsky A., & Phillips B.L. In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system 5.15

- $\text{Na}_2\text{O} - 1.00 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3.28 \text{ SiO}_2 - 165\text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. **104**(25): 6071–6080.
46. Rowles M., & O'connor B. Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry*. 2003. **13**(5): 1161–1165.
 47. Palomo A., & Glasser F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *British ceramic. Transactions and journal*. 1992. **91**(4): 107–112.
 48. Van Jaarsveld J.G.S., & Van Deventer J.S.J. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*. 1999. **29**(8): 1189–1200.
 49. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XI. Hydrothermal transformations of metakaolinite in potassium hydroxide. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1972. **12**: 1254–1259.
 50. Barrer R.M., & Mainwaring D.E. Chemistry of soil minerals. Part XIII. Reactions of metakaolinite with single and mixed bases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1972. **22**: 2534–2546.
 51. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic, London. 1982. 360p.
 52. Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types, 5th revised edition. Elsevier, Amsterdam. 2001. 308 p.
 53. Swaddle T.W. Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. **219**: 665–686.
 54. Provis J.L., Duxson P., Lukey G.C., Separovic F., Kriven W.M., & Van Deventer J.S. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005. **44**(23): 8899–8908.
 55. Provis J.L., Lukey G.C., & van Deventer J.S. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of materials*. 2005. **17**(12): 3075–3085.
 56. Wen S., & Chung D.D.L. Origin of the thermoelectric behavior of steel fiber cement paste. *Cement and concrete research*. 2002. **32**(5): 821–823.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00754-2).
 57. Wen S., & Chung D.D.L. Effect of fiber content on the thermoelectric behavior of cement. *Journal of materials science*. 2004. **39**(13): 4103–4106.
<https://doi.org/10.1023/B: JMSC.0000033389.83459.8f>.
 58. Sun M., Li Z., & Song X. Piezoelectric effect of hardened cement paste. *Cement and Concrete Composites*. 2004. **26**(6): 717–720.
[https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(03\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00104-5).
 59. Cao J., & Chung D.D.L. Role of moisture in the Seebeck effect in cement-based materials. *Cement and concrete research*. 2005. **35**(4): 810–812.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.036>.
 60. Cai J., Tan J., & Li X. Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2020. **237**: 117757.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117757>.
 61. Li J., Tay B.W. Y., Lei J., & Yang E.H. Experimental investigation of Seebeck effect in metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*. 2021. **272**: 121615.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121615>.
 62. Anshul A., Moinuddin A.A., Azad A.M., Khera P., Dehariya K., Bherwani H., ... & Kumar S. Morphologically designed micro porous zeolite-geopolymers as cool coating materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. **398**: 123022.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123022>.
 63. Ji T., Zhang X., & Li W. Enhanced thermoelectric effect of cement composite by addition of metallic oxide nanopowders for energy harvesting in buildings. *Construction and Building Materials*. 2016. **115**: 576–581.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.035>.
64. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., & Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*. 2010. **20**(3): 357–376. <https://doi.org/10.1002/adfm.v20:310.1002/adfm.200901512>.
65. Cai J., & Li X. Thermoelectric properties of geopolymers with the addition of nano-silicon carbide (SiC) powder. *Ceramics International*. 2021. **47**(14): 19752–19759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.313>.
66. Díaz E.E.S., & Barrios V.A.E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. *Construction and Building Materials*. 2022. **315**: 125774.
67. Aw Y.Y., Yeoh C.K., Idris M.A., Teh P.L., Hamzah K.A., & Sazali S.A. Effect of printing parameters on tensile, dynamic mechanical, and thermoelectric properties of FDM 3D printed CABS/ZnO composites. *Materials*. 2018. **11**(4): 466.
68. Kim H., Anasori B., Gogotsi Y., & Alshareef H.N. Thermoelectric properties of two-dimensional molybdenum-based MXenes. *Chemistry of Materials*. 2017. **29**(15): 6472–6479.
69. Kim M.H., Cho C.H., Kim J.S., Nam T.U., Kim W.S., Lee T. I., & Oh J.Y. Thermoelectric energy harvesting electronic skin (e-skin) Patch with reconfigurable carbon nanotube clays. *Nano Energy*. 2021. **87**: 106156.
70. Xia M., & Sanjayan J. Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications. *Materials & Design*. 2016. **110**: 382–390.
71. Xu J., & Zhang D. Multifunctional structural supercapacitor based on graphene and geopolymer. *Electrochimica Acta*. 2017. **224**: 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.045>.
72. Liu F., Zhao B., Wu W., Yang H., Ning Y., Lai Y., & Bradley R. Low cost, robust, environmentally friendly geopolymer-mesoporous carbon composites for efficient solar powered steam generation. *Advanced Functional Materials*. 2018. **28**(47): 1803266. <https://doi.org/10.1002/adfm.v28.4710.1002/adfm.201803266>.

Стаття надійшла 05.11.2022.