

УДК 54-31+537.32+666.654

Н. С. Красуцкая, аспирант (БГТУ); **М. Д. Денисенко**, студентка (БГТУ);
А. И. Клындюк, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ТЕРМО-ЭДС ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$)

Синтезированы керамические образцы твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$). При помощи электронной микроскопии и денситометрии исследована их микроструктура. Также в интервале температур 300–1100 К на воздухе изучена их термо-ЭДС. Показано, что величина термо-ЭДС фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ определяется зарядовым и спиновым состояниями катионов кобальта, которые зависят от природы замещающего катиона $3d$ -металла. Установлено, что наибольшими величинами термо-ЭДС обладают оксиды $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ni}$), что позволяет рассматривать их как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков.

The ceramic samples of the $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$) solid solutions had been prepared. Their microstructure had been investigated using electron microscopy and densitometry. Also their thermo-EMF had been studied in air at 300 – 1000 K. It had been shown, that thermo-EMF value of the $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ phases were due to the charge and spin states of the cobalt cations, which depended on the nature of substituting $3d$ -metal cation. It had been found that $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ni}$) oxides had maximal thermo-EMF values, that allow to consider them as a basis for development of the new effective oxide thermoelectrics.

Введение. Высокие значения электропроводности, термо-ЭДС и низкая теплопроводность слоистого оксида Na_xCoO_2 ($0,5 \leq x \leq 1,0$) позволяют рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных термоэлектриков [1, 2]. Одним из способов улучшения функциональных свойств (термоэлектрической добротности, химической устойчивости и т.д.) кобальтита Na_xCoO_2 является частичное замещение катионов кобальта в его структуре катионами других металлов.

Так, замещение кобальта медью приводит к улучшению спекаемости (уменьшению пористости) керамики $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$), увеличению ее электропроводности и термо-ЭДС, при этом наибольшие значения фактора мощности (P) – $3,08 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при температуре 1073 К – демонстрирует состав $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$ [3]. Пористость и термо-ЭДС поликристаллических образцов $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) возрастают, а электропроводность уменьшается с ростом x ; максимальное значение фактора мощности при температуре 1073 К зафиксировано для образца $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{O}_4$ ($P_{1073} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$) [4]. Замещение кобальта цинком в $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) приводит к увеличению пористости, электропроводности и термо-ЭДС керамики, результатом чего является значительное увеличение фактора мощности керамики – $P_{1073} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ и $P_{1073} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ для $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{O}_4$ и NaCo_2O_4 соответственно [5].

В работах [6–8] была предпринята попытка улучшения термоэлектрических свойств кобальтита $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 1,5; 1,7$) путем частичного замещения кобальта серебром. Было установлено, что растворимость Ag_2O в $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ очень мала, вследствие чего образ-

цы $\text{Na}_x\text{Co}_{2-x}\text{Ag}_x\text{O}_2$ представляют собой микрокомпозиции, матрицу которых образует фаза $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, а серебро выделяется на межзеренных границах в виде микровключений Ag или Ag_2O [9]. Функциональные свойства композиций лучше, чем у базовой фазы $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$: так, величина параметра Иоффе (ZT) керамики $\text{Na}_{1,5}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_2$ при 973 К составляет приблизительно 0,04 и 0,12 соответственно [7], а фактор мощности керамики достигает значения $687 \cdot 10^{-6} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ для $\text{Na}_{1,7}\text{Co}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_2$ [8].

Анализ литературных данных показывает, что оптимальный с точки зрения повышения термоэлектрической добротности уровень замещения кобальта в Na_xCoO_2 установлен и составляет ~10 мол. %, в то время как задача поиска оптимального заместителя пока не решена.

С целью решения этой задачи в данной работе изучено влияние природы $3d$ -металла на микроструктуру и термо-ЭДС керамических образцов твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$).

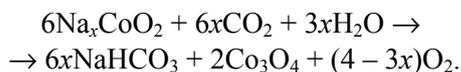
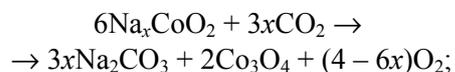
Методика эксперимента. Образцы получали керамическим методом в интервале температур 1133–1203 К на воздухе в течение 24 ч по методике, описанной в [9]. Исходную шихту готовили из карбоната натрия и оксидов $3d$ -металлов (квалификация реагентов не ниже «ч.д.а.»), взятых в соотношении $\text{Na} : \text{Co} : \text{M} = 0,6 : 0,9 : 0,1$. В процессе термообработки образцы теряют часть оксида натрия. Зависимость содержания натрия в керамике Na_xCoO_2 от температуры и времени термообработки была изучена в работе [9], в соответствии с результатами которой полученной керамике был приписан состав $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$). Спеченные образцы шлифовали и обтачивали

до придания им формы прямоугольных параллелепипедов.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия), $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{эксп}}$) рассчитывали по их массе и геометрическим размерам. Термо-ЭДС керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методике, описанной в [9].

Результаты и их обсуждение. После завершения синтеза все образцы, за исключением $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$, были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру слоистого кобальтита натрия. Керамику состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_2$ получить не удалось – образцы полностью разрушались в течение нескольких часов после извлечения из печи.

Одним из недостатков слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 является его низкая устойчивость к воздействию атмосферной влаги и CO_2 – при длительном выдерживании на воздухе поверхность керамики частично разрушается в результате протекания следующих реакций:



Согласно результатам визуального и микроскопического исследования, при длительном выдерживании на воздухе поверхность образцов твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ деградирует значительно меньше, чем поверхность образца $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$. Таким образом, частичное замещение кобальта другими $3d$ -металлами в структуре слоистого кобальтита натрия приводит к значительному повышению химической устойчивости керамики, полученной на основе этой фазы.

Как видно из рис. 1, зерна керамики имели форму пластинок размером до 10 мкм и толщиной 1 мкм; широкой стороной пластинки были ориентированы преимущественно перпендикулярно оси прессования, что указывает на частичное текстурирование образца.

Значения плотности керамических образцов твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni} - \text{Zn}$) были несколько ниже значения плотности для незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\rho_{\text{эксп}} = 3,65 \text{ г/см}^3$) и изменялись в пределах $2,81 - 3,59 \text{ г/см}^3$ (табл. 1). Другими словами, пористость керамики на основе слоистого ко-

бальтита натрия возрастает при частичном замещении кобальта другими $3d$ -металлами в его структуре, что находится в хорошем согласии с литературными данными [4, 5].

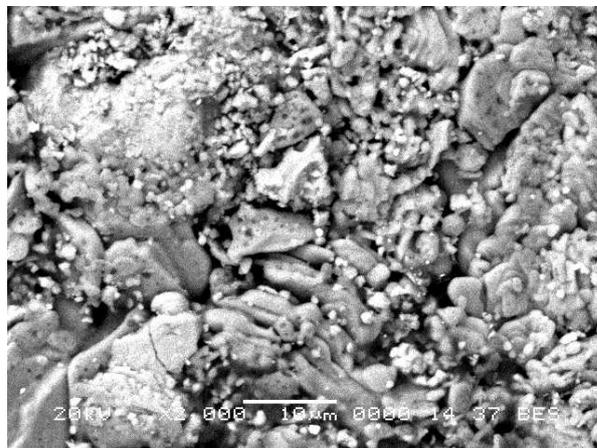


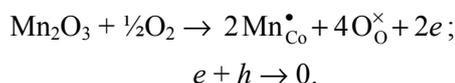
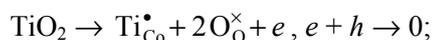
Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности образца $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, спеченного при 1203 К

Значения коэффициента термо-ЭДС (S) оксидов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ во всем интервале температур были положительными, из чего можно заключить, что основными носителями заряда в этих оксидах являются «дырки», т.е. эти соединения являются проводниками p -типа. Величина S слоистых кобальтитов натрия возрастала при увеличении температуры и немонотонно изменялась при увеличении порядкового номера замещающего кобальт $3d$ -металла, причем наибольшие значения термо-ЭДС наблюдались для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ni}$) (рис. 2).

Таблица 1
Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{эксп}}$, г/см^3) керамических образцов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Zn}$)

M	$\rho_{\text{эксп}}$	M	$\rho_{\text{эксп}}$
Sc	2,81	Co	3,65
Ti	3,00	Ni	3,43
Cr	3,48	Cu	3,24
Mn	2,85	Zn	3,59
Fe	3,00		

Возрастание термо-ЭДС керамики при частичном замещении кобальта титаном (марганцем) можно объяснить тем, что растворение оксидов титана (марганца) в кристаллической решетке Na_xCoO_2 приводит к уменьшению концентрации основных носителей в образующихся при этом твердых растворах $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ по реакциям:



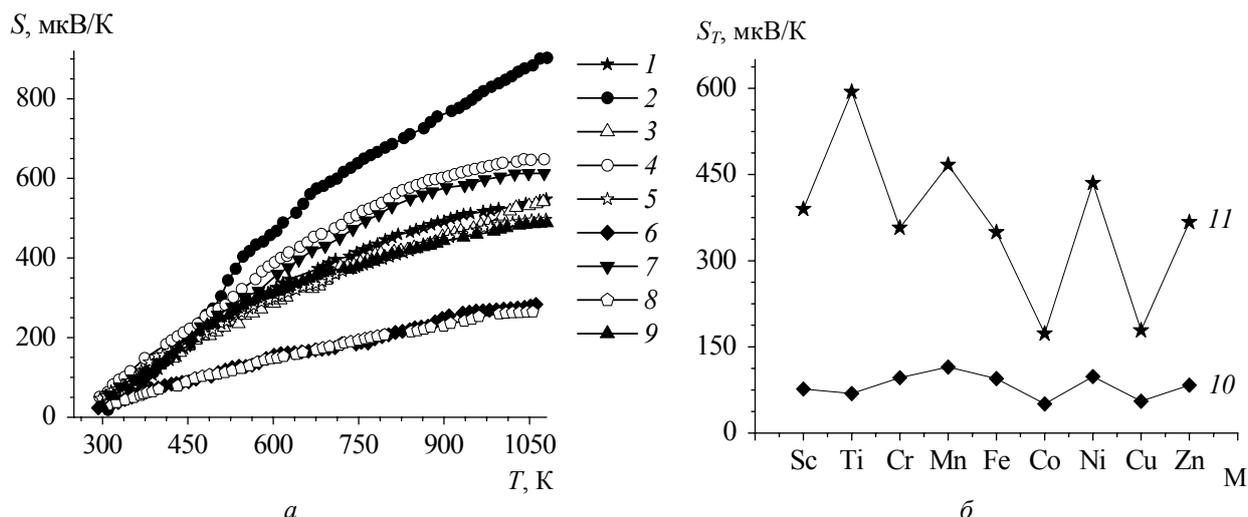


Рис. 2. Зависимость коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$) от температуры (а) и природы замещающего кобальт 3d-металла (б): $M = \text{Sc}$ (1), Ti (2), Cr (3), Mn (4), Fe (5), Co (6), Ni (7), Cu (8), Zn (9); $T = 350$ (10), 700 К (11)

Рассмотренный выше квазихимический подход не позволяет объяснить, однако, ни возрастание термо-ЭДС керамики при замещении кобальта никелем (цинком), ни сложный характер изменения термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ при изменении природы катиона 3d-металла, замещающего катионы кобальта (рис. 2, б).

Электронная подсистема кобальтитов сильно коррелирована, и для описания их термо-ЭДС предложено использовать формулу Хейкеса, которая для оксидов Na_xCoO_2 ($x \geq 0,5$) может быть записана в виде

$$S = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{g_4 [\text{Co}^{3+}]}{g_3 [\text{Co}^{4+}]} \right),$$

где k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; g_4 и g_3 – число конфигураций, которым может быть реализовано состояние катионов Co^{4+} и Co^{3+} соответственно; $[\text{Co}^{3+}]$ и $[\text{Co}^{4+}]$ – концентрации катионов соответственно Co^{3+} и Co^{4+} в структуре Na_xCoO_2 [10].

Как видно из приведенного соотношения, термо-ЭДС оксидов Na_xCoO_2 зависит как от соотношения концентраций $[\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{4+}]$, так и от соотношения g_4/g_3 , которое определяется спиновыми состояниями катионов Co^{3+} и Co^{4+} в их структуре. Катионы кобальта Co^{3+} (Co^{4+}) в Na_xCoO_2 могут существовать в низко- (НС),

промежуточно- (ПС) и высокоспиновом состоянии (ВС), а также в смешанном состоянии. Вырождение катионов при этом принимает различные значения (табл. 2), а коэффициент термо-ЭДС изменяется в широких пределах (как было показано в [10], термо-ЭДС оксида NaCo_2O_4 может изменяться в пределах от -84 до 214 $\mu\text{V/K}$ в зависимости от спинового состояния катионов кобальта в этой фазе).

Базируясь на предложенном в [10] подходе, мы провели расчет термо-ЭДС кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ в рамках различных моделей. В модели А принимали, что замещение кобальта другим 3d-металлом приводит только к изменению соотношения концентраций катионов Co^{3+} и Co^{4+} , а сами катионы в твердых растворах находятся в низкоспиновом состоянии, как и в незамещенном кобальтите натрия [11]. В моделях Б и В дополнительно предполагали, что катион Co^{4+} в твердых растворах находится в смешанном состоянии: (НС + ВС) (модель Б) или (НС + ПС + ВС) (модель В).

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными представлено на рис. 3; для удобства по оси ординат отложены значения относительной термо-ЭДС S/S_0 , которую находили как отношение термо-ЭДС твердого раствора $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ (S) к термо-ЭДС незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (S_0).

Таблица 2

Значения параметров g_3 и g_4 катионов кобальта в различных спиновых состояниях

Параметр	НС	ПС	ВС	НС + ПС	НС + ВС	ПС + ВС	НС + ПС + ВС
g_3	1	18	15	19	16	33	34
g_4	6	24	6	30	12	30	36

Как видно из рис. 3, наилучшее согласие с экспериментом для твердого раствора $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ дает модель Б, а для остальных твердых растворов – модель В. Таким образом, на основании анализа полученных результатов и литературных данных можно сделать вывод о том, что термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ определяется зарядовым и спиновым состояниями катионов кобальта, которые различным образом изменяются при замещении катионов кобальта в структуре слоистого кобальтата натрия катионами других $3d$ -металлов.

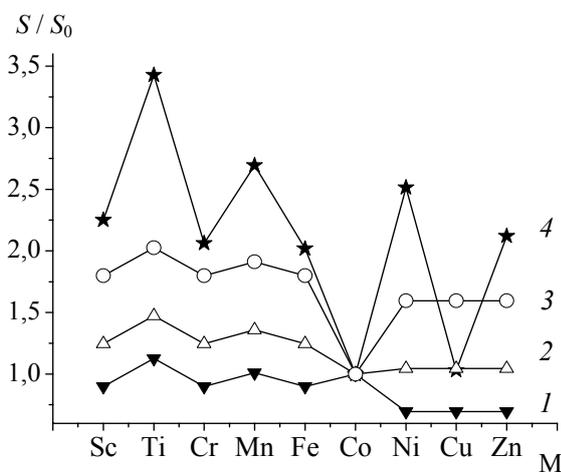


Рис. 3. Зависимость относительной термо-ЭДС (S/S_0) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ от природы замещающего кобальт $3d$ -металла: 1 – расчет по модели А; 2 – расчет по модели Б; 3 – расчет по модели В; 4 – экспериментальные данные (для $T = 700$ К)

Максимальными значениями термо-ЭДС характеризуются твердые растворы $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ni}$), что позволяет рассматривать их как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков.

Следует отметить, что результаты измерения термо-ЭДС оксидов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Zn}$) хорошо согласуются с литературными данными [4, 5].

Заключение. В работе получены керамические образцы твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Fe}, \text{Ni} - \text{Zn}$), при помощи электронной микроскопии и денситометрии изучена их микроструктура, на воздухе в интервале температур 300–1100 К исследована их термо-ЭДС. Показано, что термо-ЭДС керамики определяется соотношением концентраций катионов Co^{3+} и Co^{4+} в их структуре и спиновыми состояниями этих катионов, которые зависят от природы замещающего ка-

тионы кобальта катиона $3d$ -металла. Установлено, что наиболее эффективным с точки зрения повышения термо-ЭДС является замещение кобальта титаном, марганцем или никелем.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.08) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (ГБ № 11–031).

Литература

1. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // *Physica B.* – 2006. – Vol. 383. – P. 107–110.
2. High-temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 / P. Liu [et al.] // *Solid State Ionics.* – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.
3. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407 – P. 213–219.
4. Park, K. Improvement in high-thermoelectric properties of NaCo_2O_4 through partial substitution of Ni for Co / K. Park, K. U. Jang // *Materials Letters.* – 2006. – Vol. 60. – P. 1106–1110.
5. Park, K. Enhanced temoelectric properties of NaCo_2O_4 by adding ZnO / K. Park, J. H. Lee // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62. – P. 2366–2368.
6. Thermoelectric power and electrical resistivity of Ag-doped $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_2\text{O}_4$ / T. Seetawan [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407. – P. 314–317.
7. Ситаван, Т. Термоэлектрические свойства $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ с добавками Ag / Т. Ситаван // *Термоэлектричество.* – 2006. – №. 2. – С. 17–23.
8. Self-ignition route to Ag-doped $\text{Na}_{1,7}\text{Co}_2\text{O}_4$ and its thermoelectric properties / N. Li [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2009. – Vol. 467. – P. 444–449.
9. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в.* – 2010. – Вып. XVIII. – С. 9–102.
10. Thermopower in cobalt oxides / W. Koshibae [et al.] // *Physica B.* – 2000. – Vol. 62. – P. 6869–6872.
11. X-ray absorption study of layered Co oxides with a Co–O triangular lattice / T. Mizokawa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 193107 (4 pages).

Поступила 01.03.2011