

Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$)

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Актуальность. Слоистый кобальтит натрия имеет высокую электропроводность и термо-ЭДС и низкую теплопроводность, в связи с чем представляет интерес в качестве основы для разработки новых эффективных термоэлектриков [1]. Улучшения термоэлектрических свойств Na_xCoO_2 можно достичь путем частичного замещения кобальта в его структуре другими $3d$ -металлами [2–4], поэтому проведение исследований в данном направлении является актуальным и представляет значительный научный и практический интерес. В настоящей работе проведен синтез твердых растворов $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), изучены их кристаллическая структура и физико-химические свойства. Показано, что частичное замещение кобальта никелем или медью приводит к значительному улучшению термоэлектрических свойств керамики на основе $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$; так, величина фактора мощности образцов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$ при 1100 К составляет соответственно 1,27 и 1,14 мВт/(м·К²), что в шесть раз выше, чем для базового слоистого оксида $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Материалы и методы исследования. Твердые растворы состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$; $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) получали из Na_2CO_3 (ч.д.а.) и оксидов Co_3O_4 (ч.), NiO (ос.ч.), CuO (ч.д.а) керамическим методом на воздухе в интервале температур 1133–1203 К по методике, описанной в [5]. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance). Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{экл}}$) образцов находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [5,6]. Фактор мощности (P) и показатель термоэлектрической добротности образцов (ZT) находили по формулам $P = S^2\sigma$, $ZT = (S^2\sigma T)/\lambda$. Теплопроводность (λ) образцов измеряли на воздухе в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ– λ –400. Решеточную ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронную ($\lambda_{\text{эл}}$) составляющие теплопроводности находили при помощи выражений $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$, где L – число Лоренца ($L = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

Результаты и обсуждение результатов исследования. Структура образцов после завершения синтеза соответствовала структуре гексагонального кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), а ее параметры представлены в таблице 1. Как видно, замещение кобальта никелем и медью приводит к сжатию элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ в направлении оси c на 1,7–2,2%; параметр a , в целом, также уменьшается, хотя и менее

значительно (осевое отношение (c/a) твердых растворов (3,818–3,855) заметно меньше, чем у незамещенной фазы (3,916)).

Таблица 1 - Параметры кристаллической структуры (a , c , c/a , V), кажущаяся плотность (ρ) и коэффициент линейного термического расширения (α) твердых растворов $Na_{0,55}(Co,M) (M=Ni, Cu)$

Образец	a , нм	c , нм	c/a	$10^3 \cdot V$, нм ³	ρ , г/см ³	$10^6 \cdot \alpha$, К ⁻¹
$Na_{0,55}CoO_2$	0,2850	1,116	3,916	78,51	3,64	12,2
$M = Ni$	0,05	0,2880	1,100	3,819	79,04	3,19
	0,10	0,2873	1,098	3,822	78,52	3,43
	0,15	0,2839	1,084	3,818	75,64	3,45
	0,20	0,2815	1,077	3,826	73,92	3,75
$M = Cu$	0,05	0,2849	1,089	3,822	76,54	3,21
	0,10	0,2845	1,094	3,845	76,67	3,50
	0,15	0,2841	1,094	3,851	76,52	3,47
	0,20	0,2846	1,097	3,855	76,93	3,38

Значения кажущейся плотности керамических образцов твердых растворов $Na_{0,55}(Co,M)O_2$ были несколько ниже (за исключением состава $Na_{0,55}Co_{0,8}Ni_{0,2}O_2$), чем для базового оксида $Na_{0,55}CoO_2$ (таблица 1), из чего можно заключить, что спекаемость слоистого кобальтита натрия ухудшается при введении в его состав оксидов никеля или меди.

Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ для фаз $Na_{0,55}(Co,M)O_2$ были практически линейными, из чего следует, что в исследованном интервале температур эти соединения не претерпевают структурных фазовых переходов; величина КЛТР твердых растворов $Na_{0,55}Co_{1-x}M_xO_2 (M = Ni, Cu)$ была выше, чем для незамещенного кобальтита натрия $Na_{0,55}CoO_2$ (таблица 1). Сопоставляя данные дилатометрии и РФА, обнаруженный рост КЛТР можно объяснить уменьшением энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре твердых растворов $Na_{0,55}Co_{1-x}M_xO_2$ при замещении входящих в их состав более высоко заряженных катионов кобальта (Co^{3+} , Co^{4+}) двухзарядными катионами никеля или меди (Ni^{2+} , Cu^{2+}).

Как видно из рисунка 1, исследованные материалы представляют собой полупроводники p -типа (кроме твердых растворов $Na_{0,55}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$, $Na_{0,55}Co_{0,85}Cu_{0,15}O_2$, температурная зависимость проводимости которых носит металлический характер), величина электропроводности и термо-ЭДС которых возрастала (для никель-замещенных твердых растворов – линейно) с ростом степени замещения кобальта никелем (медью). Первое ($\partial\sigma/\partial x > 0$) легко объяснить с учетом типа проводимости кобальтитов: акцепторное замещение кобальта никелем (медью) приводит к росту концентрации «дырок» – основных носителей заряда в этих фазах (проводниках p -типа), – что и должно привести к увеличению их проводимости. Второе же ($\partial S/\partial x > 0$) является необычным для типичных полупроводников, хотя подобные результаты уже описаны в литературе; так, симбатное изменение электропроводности и термо-ЭДС ($\partial\sigma/\partial x > 0$, $\partial S/\partial x > 0$) наблюдали для твердых растворов $Na(Co_{1-y}Cu_y)_2O_2$ авторы [2].

Величина фактора мощности (P) керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) возросла при увеличении температуры (рис. 1*в,е*) и степени замещения кобальта никелем или медью (в первом случае – линейно) (рисунок 1*и, м*), при этом

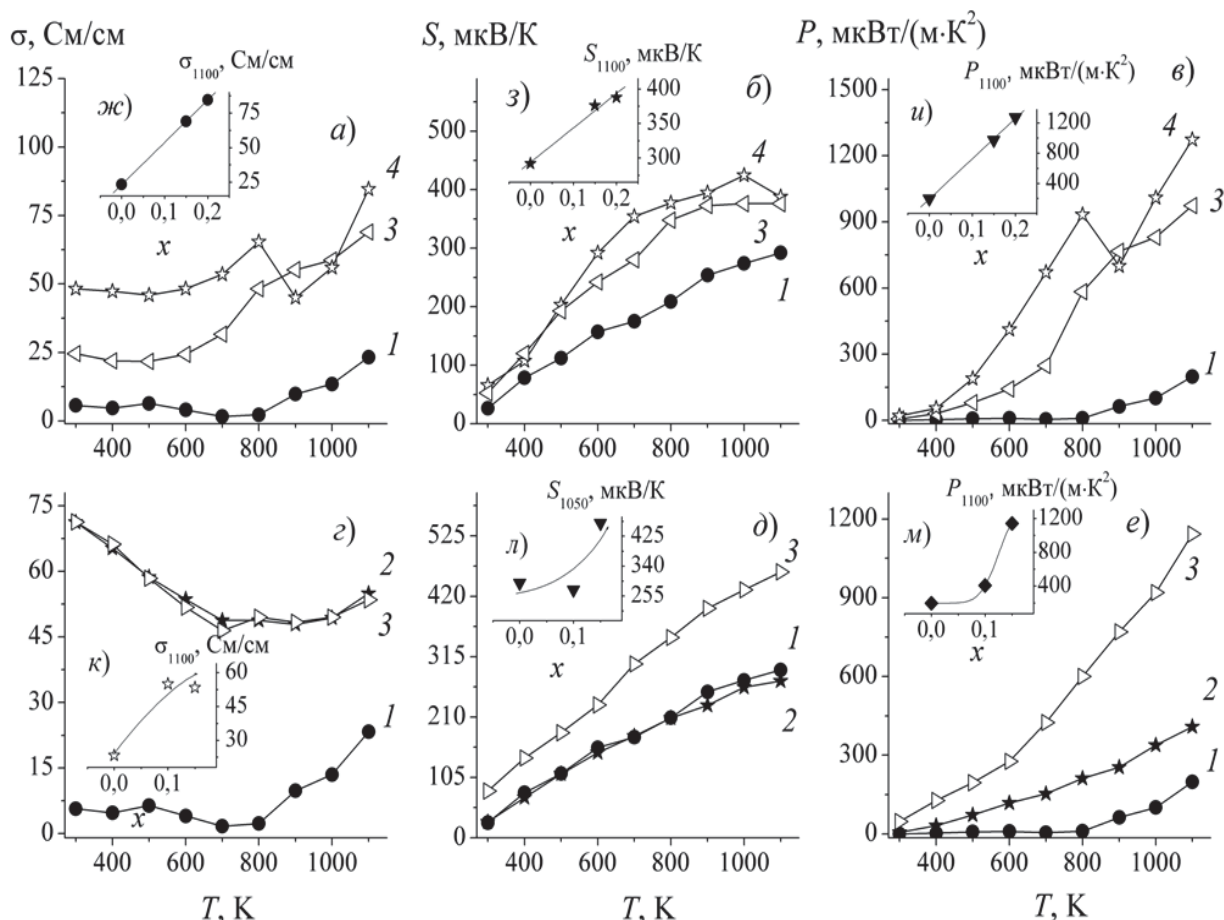


Рисунок 1 - Температурные (а–е) и концентрационные (ж–м) зависимости электропроводности σ (а, г, ж, к), термо-ЭДС S (б, д, з, л) и фактора мощности P (в, е, и, м) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (а–в, ж–и) и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ (г–е, к–м): $x = 0,00$ (1); $0,10$ (2); $0,15$ (3); $0,2$ (4)

максимальные значения P наблюдали для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$: $P_{1100} = 1,27$ и $1,14$ мВт/(м·К²) соответственно, что приблизительно в шесть раз выше, чем для незамещенного кобальтита кальция $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($P_{1100} = 0,20$ мВт/(м·К²)).

Теплопроводность кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ уменьшалась, а твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), в целом, не изменялась с ростом температуры; при этом частичное замещение кобальта никелем или медью приводит к заметному (на 10–15%) уменьшению теплопроводности керамики (рис. 2). Электронная составляющая теплопроводности кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и твердого раствора $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ очень мала ($\lambda_{\text{реш}} < 0,01\lambda$), а для фазы $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ достигает 7% от общей теплопроводности ($0,05\lambda < \lambda_{\text{реш}} < 0,07\lambda$). За счет колебаний решетки переносится практически все тепло в оксидах $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ ($\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$) и его бóльшая часть – в фазе $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ ($\lambda_{\text{реш}} \approx 0,94\lambda$).

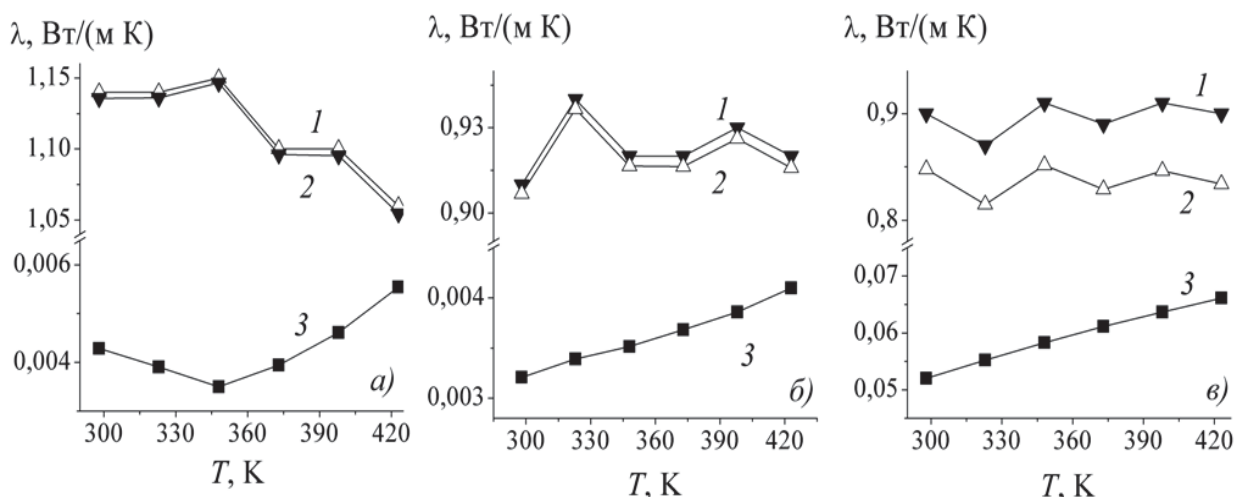


Рисунок 2 - Температурные зависимости теплопроводности (1), а также ее решеточной (2) и электронной составляющей (3) слоистых кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (а), $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ (б) и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ (в)

Экстраполяция зависимостей $\lambda = f(T)$ для керамики $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ в область высоких температур и подстановка полученных результатов в выражение $ZT = (S^2\sigma T)/\lambda$ дает оценочные значения показателя добротности 0,21; 1,53 и 1,39 при 1100 К для составов $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$ соответственно. Как видно, значения показателя добротности твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$ достаточно велики ($ZT > 1$), что позволяет рекомендовать их для практического использования в термоэлектрогенераторах, функционирующих при высоких температурах.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено, что частичное замещение кобальта никелем или медью в фазах $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}M_x\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) приводит к увеличению их электропроводности, термо-ЭДС и КЛТР, уменьшению теплопроводности и улучшению термоэлектрических свойств. Так значения фактора мощности твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$ достигают 1,27 и 1,14 мВт/(м·К²) соответственно при 1100 К, что значительно выше, чем для незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($P_{1100} = 0,20$ мВт/(м·К²)), и позволяет рассматривать эти твердые растворы как перспективную основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков.

Авторы выражают **благодарность** Л.Е. Евсеевой (ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси) за измерение теплопроводности образцов.

Литературные источники

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. 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.
3. 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.
4. Park, K. Enhanced thermoelectric properties of NaCo_2O_4 by adding ZnO / K. Park, J. H. Lee // *Materials Letters* – 2008. – Vol. 62 – P. 2366–2368.

5. 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 неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–102.

6. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова, Н. В. Сазанович, Н. С. Красуцкая // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.

N.S. Krasutskaya, A.I. Klyndyuk

**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$
($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) SOLID SOLUTIONS**

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

The $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) solid solutions had been prepared and their crystal structure, thermo-, electrophysical and thermoelectric properties had been investigated. It had been found, that partial substitution of cobalt by nickel or copper lead to the increasing of electrical conductivity, thermo-EMF and linear thermal expansion coefficient of $\text{Na}_{0,55}(\text{Co},M)\text{O}_2$ oxides and improving or their thermoelectric properties. So, values of power factor (P) of $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ and $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_2$ solid solutions at 1100 K are 1,27 and 1,14 $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ respectively, that is six times higher than for the unsubstituted phase $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($P_{1100} = 0,20 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$).