

УДК 54-31+536.413+537.31/.32+666.654

Н. С. Красуцкая, младший научный сотрудник (БГТУ);**Е. А. Чижова**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);**Т. С. Бусель**, студент (БГТУ); **А. И. Клындюк**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$)**

Синтезирована керамика $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$), изучены ее фазовый состав, тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Полученные материалы являются многофазными и состоят из кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 и кобальтитов других щелочных металлов (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). Температурные зависимости электропроводности образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) и $(\text{Na}, M)_{0,89}\text{CoO}_2$ имели полупроводниковый, а $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ – металлический характер. Изученные материалы являются проводниками p -типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (P) которых увеличивались с ростом температуры, а величина температурного коэффициента линейного расширения варьируется в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Введение в керамику $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ оксидов лития или калия повышает ее фактор мощности; так, для состава $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ $P_{1100} = 361 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, что на 85% больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

The $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$) ceramics was synthesized, and its phase composition, thermal expansion, electrical conductivity and thermo-EMF were investigated. The materials obtained are polyphase and consists of sodium cobaltite ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$), Co_3O_4 and other alkaline metals cobaltites (LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). The temperature dependences of electrical conductivity of the $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) and $(\text{Na}, M)_{0,89}\text{CoO}_2$ samples had semiconducting character, but $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ ones had metallic character. The materials studied are p -type conductors, which thermo-EMF and power factor (P) values increased at temperature increasing, and values of linear thermal expansion coefficient vary within $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Introduction into $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ceramics the lithium or potassium oxides increases its power factor; so, for $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ compound $P_{1100} = 361 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, which 85% higher than for $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$.

Введение. Слоистый кобальтит Na_xCoO_2 демонстрирует высокие значения электропроводности и термо-ЭДС и низкую теплопроводность, что позволяет рассматривать его как перспективный термоэлектрический материал [1]. Термоэлектрические свойства Na_xCoO_2 улучшаются при увеличении содержания в нем натрия [2, 3] и частичном замещении кобальта другими переходными металлами [4, 5]. Авторами [6] был получен твердый раствор $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ и показано, что его термо-ЭДС значительно выше, чем для кобальтитов лития (Li_xCoO_2) и натрия (Na_xCoO_2). Учитывая результаты [6], замещение натрия другими щелочными металлами в Na_xCoO_2 можно рассматривать как перспективный способ улучшения термоэлектрических свойств керамики на его основе, в связи с чем синтез материалов $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ (M – щелочной металл, $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) и изучение их свойств представляет значительный интерес для термоэлектрического материаловедения.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния замещения натрия другими щелочными металлами (литием, калием, цезием) в слоистом кобальтите Na_xCoO_2 на кристаллическую структуру и физико-химические свойства образующихся при этом материалов.

Методика эксперимента. Образцы состава $\text{Na}_{0,6-x}\text{M}_x\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,6}\text{M}_{0,6}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$;

$x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) получали из Na_2CO_3 (ч.д.а.), Li_2CO_3 (ч.), K_2CO_3 (ч.), CsNO_3 (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) твердофазным методом на воздухе в интервале температур 1133–1203 К по методике, описанной в [7].

Фазовый состав образцов определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Кажущуюся плотность (ρ) образцов находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [8, 9]. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α) образцов находили из линейных участков $\Delta l / l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по формуле $P = S^2\sigma$.

Результаты и их обсуждение. В процессе термообработки кобальтита натрия часть Na_2O сублимирует в окружающую среду [10]. Составы керамики после завершения синтеза, рассчитанные на основании ранее полученных нами данных [3, 8], приведены в таблице.

Согласно результатам РФА, все полученные в работе образцы были многофазными: на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$, кроме рефлексов кобальтита натрия ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$) (рис. 1, 2, а), наблюдали рефлексы других фаз,

Состав, время термообработки (τ), кажущаяся плотность (ρ), средний температурный коэффициент линейного расширения (α), электропроводность (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактор мощности (P_{1100}) керамики на основе слоистых кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$, а также значения параметров (a , c) и объема (V) элементарной ячейки входящего в состав кобальтита натрия

Состав	τ , ч	a , нм	c , нм	$V \cdot 10^3$, нм	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м ² · К ²)
$\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$	12	0,285	1,116	78,5	3,64	12,2	23,3	289	195
$\text{Na}_{0,37}\text{Li}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,283	1,108	77,1	3,52	12,5	21,6	260	146
$\text{Na}_{0,27}\text{Li}_{0,28}\text{CoO}_2$		0,285	1,101	77,6	3,58	12,1	22,6	315	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Li}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,284	1,123	78,2	3,37	11,1	10,6	296	93,2
$\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,284	1,126	78,4	3,64	12,6	14,7	427	268
$\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,286	1,145	80,9	2,86	14,3	20,3	199	80,7
$\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$		–	–	–	2,74	14,2	17,6	453	361
$\text{Na}_{0,18}\text{K}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,290	1,043	75,9	2,80	14,9	10,0	481	232
$\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,289	1,143	82,9	2,85	13,5	9,64	467	145
$\text{Na}_{0,37}\text{Cs}_{0,18}\text{CoO}_2$		0,285	1,088	76,5	3,21	11,6	27,2	205	115
$\text{Na}_{0,27}\text{Cs}_{0,28}\text{CoO}_2$		–	–	–	3,34	11,7	28,9	279	224
$\text{Na}_{0,18}\text{Cs}_{0,37}\text{CoO}_2$		0,286	1,070	75,6	3,54	13,6	23,3	318	235
$\text{Na}_{0,09}\text{Cs}_{0,46}\text{CoO}_2$		0,283	1,114	77,4	3,78	12,0	14,6	378	209
$\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$		0,283	1,093	75,6	3,38	12,4	41,1	449	829
$\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,277	1,069	71,3	3,07	–	–	–	–
	50	0,277	1,070	71,1	2,98	–	–	–	–
	75	0,288	1,015	72,7	2,81	–	–	–	–
	100	0,277	1,105	73,2	2,76	14,2	1,72	330	18,8
$\text{Na}_{0,445}\text{K}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,281	1,093	74,8	3,12	–	–	–	–
	50	0,283	1,091	75,7	3,07	–	–	–	–
	75	0,283	1,094	76,3	2,94	–	–	–	–
	100	0,283	1,074	74,7	2,89	14,6	14,3	300	129
$\text{Na}_{0,445}\text{Cs}_{0,445}\text{CoO}_2$	25	0,283	1,094	75,6	3,17	–	–	–	–
	50	0,283	1,094	75,8	3,10	–	–	–	–
	75	0,283	1,095	75,7	2,98	–	–	–	–
	100	0,282	1,096	75,7	2,94	13,2	4,89	319	50,0

идентифицированных нами как LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3 для $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ соответственно [11]; помимо кобальтитов щелочных металлов, керамика содержала небольшое количество фаз Na_2CO_3 и Co_3O_4 [11], которые в соответствии с результатами [3] образуются при частичной деградации поверхности образцов вследствие их взаимодействия с атмосферным CO_2 . Положения рефлексов на дифрактограммах порошков $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ и параметры кристаллической структуры входящего в состав образцов кобальтита натрия (таблица, рис. 1, б), в пределах погрешности эксперимента, не изменялись при изменении соотношения $\text{Na} : M$. На основании полученных данных можно заключить о том, что входящие в состав гетерогенной керамики $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ кобальтиты щелочных металлов представляют собой индивидуальные соединения ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, LiCoO_2 и др.), а не твердые растворы на их основе.

Параметры элементарной ячейки кобальтита натрия, входящего в состав керамики $\text{Na}_{0,445}M_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$), были практиче-

ски равны таковым для фазы $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и не изменялись при увеличении времени термообработки, а для кобальтита натрия в составе керамики $\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$, полученной после 25 ч обжига при температуре 1203 К, были значительно меньше, чем для базового кобальтита натрия ($\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$) и не изменялись при увеличении времени термообработки при 1203 К (таблица, рис. 2, б). Таким образом, керамика $\text{Na}_{0,445}M_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$), помимо примесных фаз Na_2CO_3 и Co_3O_4 , содержит индивидуальные кобальтиты щелочных металлов ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, K_xCoO_2 , Cs_2CoO_3), а керамика состава $\text{Na}_{0,445}\text{Li}_{0,445}\text{CoO}_2$ содержит твердый раствор $(\text{Na}, \text{Li})_{0,89}\text{CoO}_2$ и кобальтит лития LiCoO_2 .

Результаты нашего эксперимента позволяют заключить, что однофазные образцы твердых растворов $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}; x = 0,55; 0,89$) твердофазным методом получить нельзя, образующаяся керамика является гетерогенной и состоит из кобальтитов отдельных щелочных металлов.

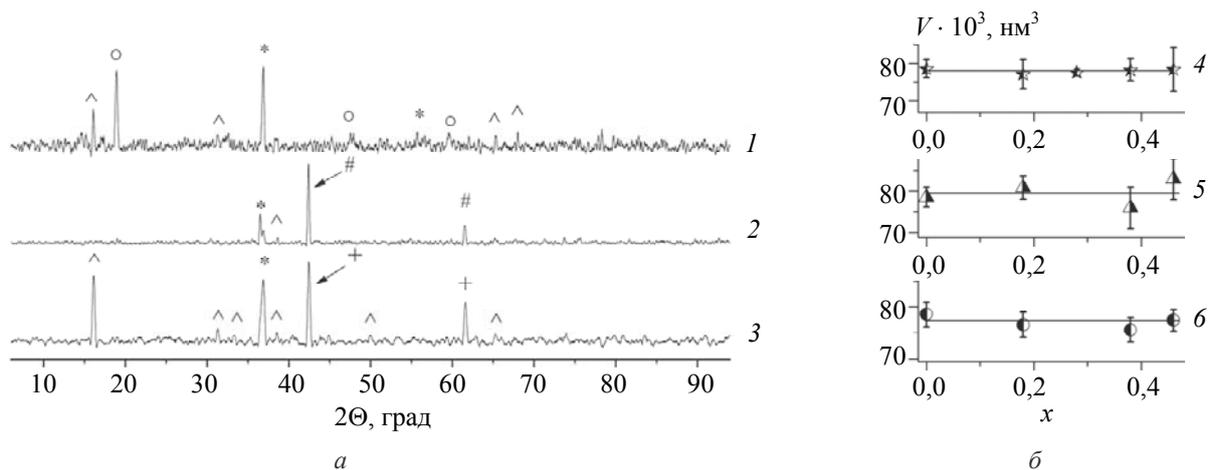


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Na}_{0,18}\text{M}_{0,37}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}$ (1), K (2), Cs (3)) (а) и зависимости объема элементарной ячейки входящего в их состав кобальтита натрия от степени замещения натрия литием (4), калием (5), цезием (6) (б).
 \wedge – $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$; \circ – LiCoO_2 ; # – KCoO_2 ; + – Cs_2CoO_3 ; * – Co_3O_4

В системе $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2 - \text{Li}_{0,89}\text{CoO}_2$ обнаружена ограниченная растворимость кобальтита лития в кобальтите натрия, приводящая к образованию твердого раствора $(\text{Na,Li})_{0,89}\text{CoO}_2$.

Кажущаяся плотность керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ изменялась в пределах 2,80–3,78 г/см³ и 2,76–3,17 г/см³ соответственно (таблица) и, за исключением составов $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$, была ниже, чем для незамещенных кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (3,64 г/см³) и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (3,38 г/см³), причем наименьшими значениями плотности характеризовалась керамика $(\text{Na,K})_x\text{CoO}_2$. Сопоставляя результаты измерения кажущейся плотности образцов и РФА, можно заключить, что пористость гетерогенной керамики $(\text{Na,M})_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) больше, чем однофазных кобальтитов натрия, причем наибольшие значения пористости имеют образцы $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$.

Зависимости $\Delta l / l_0 = f(T)$ исследованной керамики были практически линейными, а значения ее ТКЛР изменялись в пределах $(11,1\text{--}14,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

и $(13,2\text{--}14,6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ соответственно (таблица) и, за исключением составов $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$, были выше, чем для незамещенных кобальтитов натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ ($12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), при этом наиболее высокие значения ТКЛР наблюдались для керамики $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$, что, очевидно, обусловлено ее высокой пористостью.

Проводимость керамики $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, $(\text{Na,Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ носила полупроводниковый ($\partial\sigma / \partial T > 0$), а $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) – металлический характер ($\partial\sigma / \partial T < 0$) (рис. 3, а, з), при этом, в целом, величина электропроводности керамики $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Cs}$) была выше, а $(\text{Na,K})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ ниже, чем для незамещенных кобальтитов натрия Na_xCoO_2 (рис. 3, ж, к, таблица). Кроме того, в пределах серий $(\text{Na,M})_{0,55}\text{CoO}_2$ уменьшение соотношения $\text{Na} : \text{M}$ приводило к снижению электропроводности керамики (рис. 3, ж, таблица).

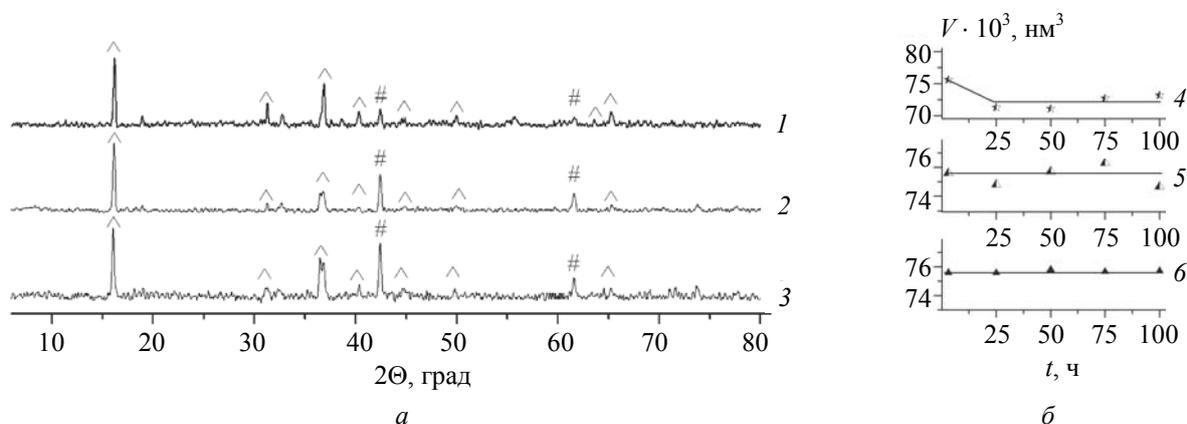


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ (а) после обжига при 1203 К в течение 25 ч (1), 75 ч (2), 100 ч (3), а также зависимости объема элементарной ячейки кобальтита натрия (б), входящего в состав порошков $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}$ (4), K (5), Cs (6)). \wedge – $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$; # – KCoO_2

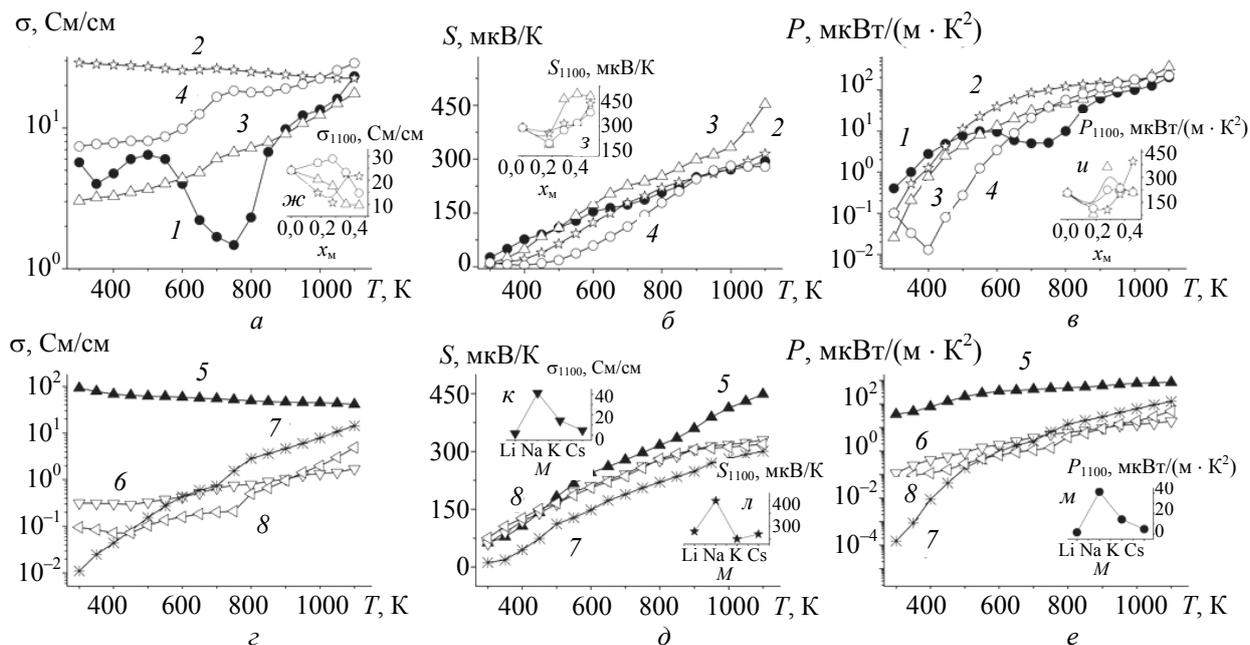


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а, з), термо-ЭДС (S) (б, д) и фактора мощности (P) (в, е) керамики состава $\text{Na}_{0,28}\text{M}_{0,27}\text{CoO}_2$ (а–в) и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ (з–е), где M – Na (1, 5), Li (2, 6), K (3, 7), Cs (4, 8). На врезках приведены зависимости электропроводности (σ_{1100}), термо-ЭДС (S_{1100}) и фактора мощности (P_{1100}) керамики $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ от степени замещения катионов натрия (ж–и) и природы замещающего катиона (к–л)

Величина термо-ЭДС образцов во всем интервале температур была положительна, из чего можно заключить, что образцы $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$, как и фаза $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, являются полупроводниками p -типа. Термо-ЭДС исследованной керамики возрастала при увеличении температуры (рис. 3, б, д) и для образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ была, в целом, выше, чем для фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (за исключением керамики состава $\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{CoO}_2$ и образцов $(\text{Na}, \text{Cs})_{0,55}\text{CoO}_2$ при $T < 580$ К) (рис. 3, б, з), что, по всей видимости, обусловлено гетерогенностью образцов. Значения термо-ЭДС образцов $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ были ниже, чем для незамещенного кобальтита $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ (рис. 3, к, л, таблица). Сопоставляя результаты исследования термо-ЭДС образцов различных серий, можно сделать вывод, что создание фазовой неоднородности в керамике Na_xCoO_2 при низком содержании натрия ($x = 0,55$) увеличивает, а при высоком ($x = 0,89$) – уменьшает ее термо-ЭДС.

Значения фактора мощности исследованной керамики возрастали при увеличении температуры и для образцов $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$, в целом, были выше, а для составов $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ – ниже, чем для базовых кобальтитов натрия Na_xCoO_2 (рис. 3, в, е, и, м, таблица). При этом максимальные значения фактора мощности при повышенных температурах наблюдали для керамики состава $\text{Na}_{0,09}\text{Li}_{0,46}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,27}\text{K}_{0,28}\text{CoO}_2$ – 268 и 361 мВт · м⁻¹ · К⁻² соответственно при 1100 К, что в основном обусловлено высокими значениями термо-ЭДС этих образцов. Таким

образом, введение оксидов щелочных металлов (Li_2O , K_2O) в керамику на основе слоистого кобальтита натрия позволяет повысить значения ее фактора мощности, что можно использовать на практике при разработке новых оксидных термоэлектриков с улучшенными функциональными характеристиками.

Заключение. В работе методом твердофазных реакций получена керамика состава $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$; $x = 0,55; 0,89$), определен ее фазовый состав, изучены тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС. Показано, что полученная керамика является неоднородной и состоит из кобальтитов щелочных металлов ($\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$, LiCoO_2 , KCoO_2 , Cs_2CoO_3). В системе $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ – $\text{Li}_{0,89}\text{CoO}_2$ обнаружена ограниченная растворимость кобальтита лития в кобальтите натрия, приводящая к образованию твердого раствора $(\text{Na}, \text{Li})_{0,89}\text{CoO}_2$.

На основании результатов исследований кажущейся плотности и теплового расширения образцов сделано заключение о том, что ТКЛР керамики $(\text{Na}, M)_x\text{CoO}_2$ возрастает при увеличении ее пористости.

Установлено, что электропроводность образцов $(\text{Na}, \text{Li})_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,445}\text{M}_{0,445}\text{CoO}_2$ носит полупроводниковый, а $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) – металлический характер, при этом все исследованные материалы являются проводниками p -типа, значения термо-ЭДС и фактора мощности (P) которых возрастают при увеличении температуры и для $(\text{Na}, M)_{0,55}\text{CoO}_2$, в целом,

выше, а для $(\text{Na},\text{M})_{0,89}\text{CoO}_2$ – ниже, чем для базовых кобальтитов натрия Na_xCoO_2 ($x = 0,55; 0,89$), что обусловлено гетерогенностью исследованных материалов. Установлено, что максимальное значение фактора мощности имеет керамика $\text{Na}_{0,28}\text{K}_{0,27}\text{CoO}_2$ – $361 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ при 1100 К , что на 85% больше, чем для кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$. На основании полученных результатов сделано заключение о том, добавление оксидов щелочных металлов (Li_2O , K_2O) к керамике на основе слоистого кобальтита натрия с низким содержанием натрия позволяет повысить значения ее фактора мощности, что можно использовать на практике при разработке новых оксидных термоэлектриков с улучшенными функциональными характеристиками.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные материалы и технологии, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х12М–039).

Литература

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – India: Trivandrum, 2002. – 255 p.
2. Terasaki, I. Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ / I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 195106 (7 pages).
3. Влияние содержания натрия на свойства кобальтита Na_xCoO_2 ($0,53 \leq x \leq 0,97$) / Н. С. Кра-

суцкая [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2012. – № 1. – С. 11–15.

4. Lee, M. Enhancement of the thermopower in Na_xCoO_2 in the large- x regime ($x \geq 0,75$) / M. Lee // *Physica B.* – 2008. – Vol. 403. – P. 1564–1568.

5. 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.

6. Enhanced Thermopower in an Intergrowth Cobalt Oxide $\text{Li}_{0,48}\text{Na}_{0,35}\text{CoO}_2$ / Z. Ren [et al.] // *J. of Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – Vol. 18. – P. 379–384.

7. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – 2011. – Вып. 7. – С. 57–62.

8. 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. 9–12.

9. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк [и др.] // *Термоэлектричество.* – 2009. – № 3. – С. 76.

10. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramic / J. Cheng [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407. – P. 299–303.

11. The International Center for Diffraction Data. Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Files No. 00-027-0109, 00-029-0996, 00-030-182, 00-043-1003, 00-044-0145.

Поступила 03.03.2013