

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32:666.654

Н. С. КРАСУЦКАЯ¹, А. И. КЛЫНДЮК¹, Л. Е. ЕВСЕЕВА², С. А. ТАНАЕВА²**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$** ¹Белорусский государственный технологический университет²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 13.12.2011)

Слоистый оксид Na_xCoO_2 демонстрирует высокие значения термо-ЭДС и электропроводности [1, 2], что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных термоэлектриков. Одним из способов улучшения термоэлектрической добротности (ZT) Na_xCoO_2 является частичное замещение катионов кобальта в его структуре катионами других металлов.

Так, замещение кобальта медью улучшает спекаемость керамики $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$), повышает ее термо-ЭДС (S) и электропроводность (σ), причем наибольшее значение фактора мощности (P) достигается для состава $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4 - 3,08$ мВт/(м·К²) при 1073 К [3]. Значения S и σ твердых растворов $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) возрастают с ростом x , в результате чего величина P оксида $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{O}_4$ достигает 1,7 мВт/(м·К²) при 1073 К [4]. Частичное замещение кобальта никелем уменьшает спекаемость и электропроводность керамики $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$), однако увеличивает ее термо-ЭДС, при этом фактор мощности кобальтита $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{O}_4$ при 1073 К составляет 2,36 мВт/(м·К²), что в восемь раз выше, чем для незамещенной фазы NaCo_2O_4 [5]. Авторами работ [6–8] была проделана попытка улучшить термоэлектрические свойства кобальтитов $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 1,5–1,7$) за счет частичного замещения кобальта серебром. Было найдено, что растворимость оксида серебра в кобальтите натрия очень мала, ввиду чего образцы $\text{Na}_x\text{Co}_{2-y}\text{Ag}_y\text{O}_2$ представляют собой микрокомпозиции, матрицей которых является фаза $\text{Na}_x(\text{Co,Ag})_2\text{O}_4$, а серебро выделяется на межзеренных границах в виде микровключений Ag или Ag_2O [7, 8]. Функциональные характеристики композиций значительно лучше, чем у незамещенной фазы: параметр ZT керамики при 973 К составляет 0,04 и 0,12 для $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_2\text{O}_4$ и $\text{Na}_{1,5}\text{Co}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_4$ соответственно [7], а фактор мощности достигает значения 0,687 мВт/(м·К²) для состава $\text{Na}_{1,7}\text{Co}_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{O}_4$ [8].

Анализ литературных данных показывает, что оптимальный с точки зрения улучшения термоэлектрических свойств уровень замещения кобальта в Na_xCoO_2 составляет 10 мол.%, тогда как проблема поиска оптимального заместителя пока не решена.

С целью решения этой проблемы в данной работе изучено влияние природы различных металлов на кристаллическую структуру, физико-химические и термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr-Zn (3d)}, \text{Mo (4d)}, \text{W (5d)}, \text{Pb}$ и Bi (6p)).

Керамические образцы состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ получали твердофазным методом из Na_2CO_3 «ч. д. а.», Sc_2O_3 «ос. ч.», TiO_2 «ч. д. а.», Cr_2O_3 «ч. д. а.», Mn_2O_3 «ос. ч.», Fe_2O_3 «ос. ч.», Co_3O_4 «ч.», NiO «ос. ч.», CuO «ч. д. а.», ZnO «ч.», MoO_3 «ч.», WO_3 «ч.», PbO «ч. д. а.», Bi_2O_3 «ч.», взятых в соотношении $\text{Na} : \text{Co} : M = 0,6 : 0,9 : 0,1$ (заложенный избыток Na_2CO_3 в исходной шихте компенсирует потери Na_2O образцами в процессе их термообработки и позволяет получить керамику заданного состава [9]) на воздухе в интервале температур 1183–1233 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экс}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность и термо-ЭДС спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам, описанным в [9,10]. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности керамики (ZT) находили по формулам $P = S^2\sigma$, $ZT = (PT)/\lambda$, где λ – теплопроводность керамики, T – абсолютная температура. Теплопроводность образцов исследовали на воздухе в интервале температур 298–423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- λ -400. Решеточный ($\lambda_{\text{реш}}$) и электронный ($\lambda_{\text{эл}}$) вклады в теплопроводность определяли при помощи соотношений $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma LT$, где L – число Лоренца ($L = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

Полученные нами твердые растворы $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ имели гексагональную структуру, соответствующую структуре $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [11], а параметры их элементарных ячеек изменялись в пределах $a = 0,2820\text{--}0,2852$ нм, $c = 1,089\text{--}1,104$ нм, что близко к параметрам незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($a = 0,2837$ нм, $c = 1,116$ нм) (табл. 1). Осевое отношение (c/a) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ было меньше, чем для базового оксида $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ (табл. 1), из чего следует, что частичное замещение катионов кобальта катионами других металлов в структуре кобальтита натрия приводит к сжатию его элементарной ячейки в направлении оси c (перпендикулярном проводящим слоям $-\text{CoO}_2-$). Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 2,81–3,93 г/см³ (табл. 2), уменьшаясь при частичном замещении катионов кобальта катионами других $3d$ -металлов и возрастая при замещении катионов кобальта катионами $4, 5d$ - или $6p$ -металлов. Кристаллиты фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ имели форму пластин шириной 5–10 мкм и толщиной 0,5–3 мкм, которые широкой стороной были ориентированы в основном перпендикулярно оси прессования (рис. 1), что указывает на частичное текстурирование полученной нами керамики.

Т а б л и ц а 1. Значения параметров (a, c), осевого отношения (c/a) и объема (V) элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$

M	a , нм	c , нм	c/a	$10^3 \cdot V$, нм ³
Sc	0,2820 ± 0,0005	1,096 ± 0,002	3,887	75,45 ± 0,40
Ti	0,2841 ± 0,0004	1,104 ± 0,003	3,886	77,35 ± 0,45
Mn	0,2831 ± 0,0003	1,099 ± 0,002	3,882	76,29 ± 0,28
Fe	0,2828 ± 0,0002	1,096 ± 0,001	3,875	75,88 ± 0,20
Co	0,2837 ± 0,0010	1,116 ± 0,015	3,934	77,81 ± 1,54
Cu	0,2845 ± 0,0005	1,094 ± 0,040	3,845	76,67 ± 0,56
Zn	0,2852 ± 0,0005	1,089 ± 0,003	3,818	76,71 ± 0,47

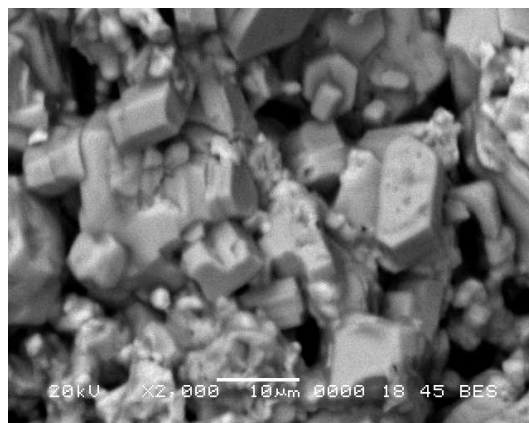
Т а б л и ц а 2. Значения кажущейся плотности (ρ), среднего линейного коэффициента теплового расширения (α), электропроводности (σ), термо-ЭДС (S) и фактора мощности (P) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ при $T = 1100$ К

M	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м·К ²)
Sc	2,81	12,5	23,6	369	321
Ti	3,00	16,2	8,08	615	305
Cr	3,48	12,8	30,3	365	404
Mn	2,85	13,7	17,9	434	337
Fe	3,00	14,7	21,5	333	238
Co	3,65	12,2	23,3	292	199
Ni	3,43	14,3	20,9	412	355
Cu	3,24	12,8	55,9	275	423
Zn	3,59	12,5	33,1	328	356
Mo	3,72	–	6,28	425	114
W	3,92	–	21,1	643	874
Bi	3,72	–	25,8	688	1222
Pb	3,93	–	37,4	352	462

Значения КЛТР твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ изменялись в пределах $(12,5-16,2)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2) и в целом возрастали при увеличении заряда катиона замещающего кобальт металла M , что можно объяснить, принимая во внимание сильную анизотропию свойств слоистого кобальтита натрия. Рассчитываемое из зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ значение среднего КЛТР керамики (α) связано со значениями ее КЛТР в различных кристаллографических направлениях ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$) уравнением $\alpha = (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)/3$. Для слоистого оксида Na_xCoO_2 $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_{ab}$ и $\alpha_{ab} < \alpha_c$; таким образом, КЛТР керамики на основе слоистого кобальтита натрия в значительной степени определяется значением КЛТР этого оксида в направлении оси c (перпендикулярно проводящим слоям $-\text{CoO}_2-$). Увеличение средней степени окисления катионов в слоях $-\text{CoO}_2-$ фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ приводит к увеличению энергии металл-кислородных взаимодействий в плоскости ab кристаллической структуры этих фаз и, как следствие, к ослаблению энергии этих взаимодействий между слоями $-\text{CoO}_2-$ (в направлении оси c). Следствием этого будет возрастание α_c и α керамики, что и наблюдалось в нашем эксперименте.

Как видно из рис. 2, *а*, проводимость слоистого кобальтита $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и твердых растворов на его основе носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который в области температур 800–1000 К изменяется на полупроводниковый ($\partial\sigma/\partial T > 0$) (за исключением твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$, проводимость которых во всем исследованном интервале температур носит полупроводниковый характер); при этом величина электропроводности керамики уменьшается при увеличении степени окисления замещающего кобальт металла M ($\sigma(\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2) > \sigma(\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2) > \sigma(\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{TiO}_2)$) (табл. 2), что хорошо согласуется с результатами работ [3,4] и объясняется уменьшением концентрации основных носителей («дырок») при увеличении средней степени окисления катионов в проводящих $-(\text{Co},M)\text{O}_2-$ слоях кристаллической структуры фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$.

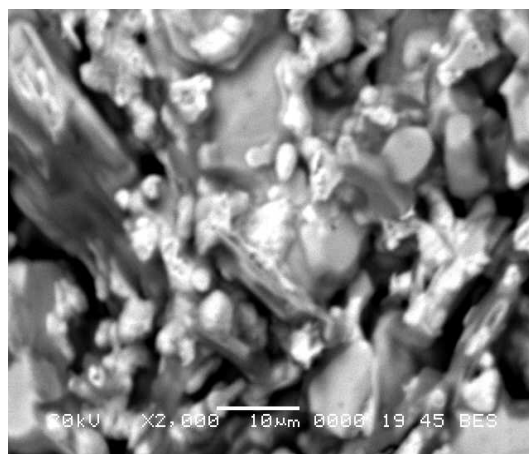
Термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ возрастала с ростом температуры и в основном увеличивалась с ростом степени окисления замещающего кобальт металла M (рис. 2, *б*, табл. 2), что характерно для обычных проводников, для которых увеличение концентрации основных носителей приводит к уменьшению термо-ЭДС. Вместе с тем термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_2$ и некоторых других была значительно выше, чем для незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$, что нельзя объяснить в рамках квазихимического подхода.



а



б



в

Рис. 1. Электронные микрофотографии сколов керамических образцов твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$: $M = \text{Ti}$ (*а*), Mn (*б*), Zn (*в*)

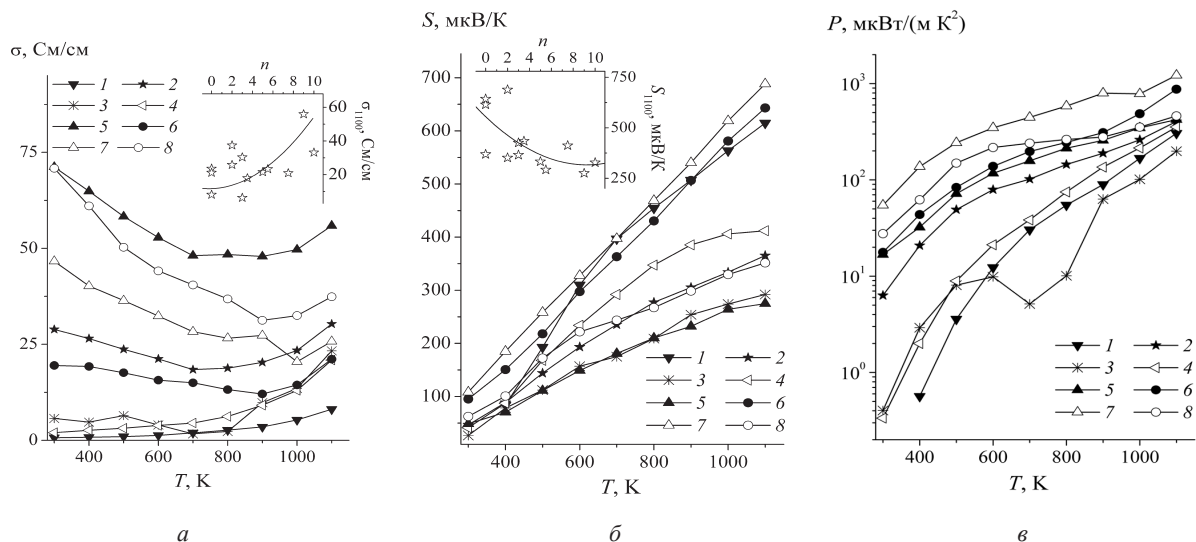


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термо-ЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) спеченной керамики состава $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$: $M = \text{Ti}$ (1), Cr (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), W (6), Bi (7), Pb (8). На врезках приведены зависимости электропроводности (σ_{1100}) (з) и термо-ЭДС (S_{1100}) (д) твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ от числа электронов (n) на внешней электронной оболочке катиона металла, замещающего катионы кобальта в слое-стом кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$

Известно, что электронная подсистема слоистых кобальтитов сильно коррелирована, и их термо-ЭДС может быть описана при помощи уравнения Хейкеса: $S = (k/e) \cdot \ln[(g_4 \cdot [\text{Co}^{3+}]) / (g_3 \cdot [\text{Co}^{4+}])]$, где k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; g_4 и g_3 – число конфигураций, которым может реализовано состояние катионов Co^{4+} и Co^{3+} соответственно; $[\text{Co}^{3+}]$ и $[\text{Co}^{4+}]$ – концентрации катионов Co^{3+} и Co^{4+} в проводящих $-\text{CoO}_2-$ слоях кристаллической структуры слоистого кобальтита натрия [12]. Таким образом, термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ зависит не только от соотношения концентраций $[\text{Co}^{3+}] / [\text{Co}^{4+}]$, которое определяется степенью окисления замещающего кобальт металла M , но и от соотношения g_4/g_3 , которое зависит от спиновых состояний катионов кобальта Co^{3+} , Co^{4+} и металла-заместителя M^{z+} . Как видно из рис. 2, з, д, электропроводность оксидов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ возрастает, а термо-ЭДС – уменьшается с ростом числа электронов на внешней оболочке замещающего катионы кобальта катиона металла M^{z+} . Результаты нашего исследования позволяют сделать заключение о том, что электротранспортные свойства твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ определяются как зарядовым, так и спиновым состояниями катионов в проводящих $-(\text{Co}, M)\text{O}_2-$ слоях их структуры, что согласуется с выводами, сделанными авторами [12] при анализе термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 .

Значения фактора мощности керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ возрастали при увеличении температуры и немонотонно изменялись при изменении природы замещающего кобальт металла (рис. 2, в, табл. 2), достигая наибольших значений для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$ – 0,87 и 1,22 мВт/(м·К²) соответственно, что, главным образом, определяется высокими значениями термо-ЭДС этих образцов.

Теплопроводность кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) изменялась в пределах 0,8–1,1 Вт/(м·К), заметно уменьшаясь при частичном замещении кобальта медью или цинком. При увеличении температуры λ фаз $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ уменьшалась, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ – увеличивалась, а $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$ – немонотонно изменялась, проходя через пологий максимум вблизи 360 К (рис. 3). Электронная составляющая теплопроводности незамещенной фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и твердого раствора $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ была пренебрежимо мала ($\lambda_{эл}/\lambda \leq 0,01$), а твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$ – значительно больше ($\lambda_{эл}/\lambda \approx 0,03-0,07$), причем с ростом температуры во всех случаях $\lambda_{эл}$ незначительно возрастала. Таким образом, за счет колебаний решетки (фононов) переносится практически все тепло в фазах $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ ($\lambda_{реш} \approx \lambda$) и его большая часть – в твердых растворах

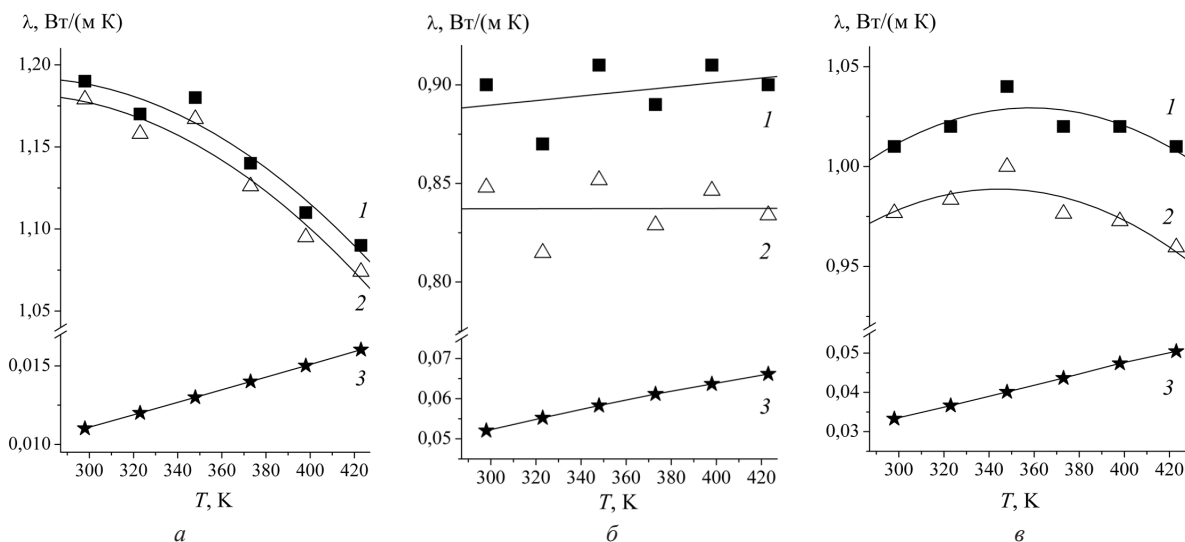


Рис. 3. Температурные зависимости общей теплопроводности (λ) (1), а также решеточного ($\lambda_{\text{реш}}$) (2) и электронного ($\lambda_{\text{эл}}$) (3) вкладов в нее кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$: $M = \text{Mn}$ (а), Cu (б), Zn (в)

$\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_2$ ($\lambda_{\text{реш}} \approx 0,95\lambda$). Как следует из результатов эксперимента, электронная составляющая теплопроводности твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) возрастает за счет увеличения концентрации основных носителей заряда («дырок»), а решеточная – уменьшается вследствие усиления рассеяния фононов на дефектах кристаллической решетки, в качестве которых выступают катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , чей заряд отличается от заряда катионов металла базовой фазы – слоистого кобальтита натрия $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{4+}$).

Слабая зависимость теплопроводности исследованных оксидов от температуры (рис. 3) позволяет предположить, что λ материалов на основе фазы $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ при 1100 К близка к значению 1 Вт/(м·К). Оценочные значения показателя термоэлектрической добротности для твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$, рассчитанные с учетом этого предположения, при 1100 К составляют 0,96 и 1,34 соответственно, что позволяет рассматривать эти оксиды как возможные материалы p -ветвей термоэлектрических модулей, функционирующих при высоких температурах.

Таким образом, в работе исследовано влияние природы замещающего катионы кобальта катиона металла ($3d$ – $6p$) на кристаллическую структуру, микроструктуру, тепло-, электрофизические и термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$. Найдено, что образцы имеют структуру гексагонального $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ и являются проводниками p -типа, электропроводность и термо-ЭДС которых зависят от зарядового и спинового состояния катионов в проводящих $-(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ -слоях их кристаллической структуры. Выделены электронный и решеточный вклады в теплопроводность образцов и показано, что теплопроводность твердых растворов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ по сравнению с базовой фазой $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ уменьшается, главным образом, за счет уменьшения ее решеточной составляющей при образовании дефектов (инозарядных катионов) в слоях $-(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ -. Установлено, что наилучшими термоэлектрическими характеристиками среди исследованных оксидов обладают твердые растворы $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$, значения фактора мощности которых составляют 0,87 и 1,22 мВт/(м·К²) соответственно при 1100 К, что позволяет рассматривать их как основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.08) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

Литература

1. *Terasaki I.* // *Physica B* 2004. Vol. 383. P.107–110.
2. *Liu P., Chen G., Cui Y. et al.* // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2308–2312.
3. *Park K., Jang K. U., Kwon J.-G. et al.* // *J. Alloys & Comp.* 2006. Vol. 419. P. 213–219.
4. *Park K., Lee J. H.* // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. P. 2366–2368.
5. *Park K., Jang K. U.* // *Materials Letters* 2006. Vol. 60. P. 1106–1110.
6. *Seetawan T., Amornkitbamrung Vol., Burinprakhon T. et al.* // *J. Alloys & Comp.* 2006. Vol. 407. P. 314–317.
7. *Сутаван Т.* // *Термоэлектричество*. 2006. № 2. С. 17–23.
8. *Li N., Jiang Y., Li G. et al.* // *J. Alloys & Comp.* 2009. Vol. 467. P. 444–449.
9. *Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М.* // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорган. в-в*. 2010. Вып. XVIII. С. 99–102.
10. *Клындюк А. И., Чиждова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С.* // *Термоэлектричество*. 2009. №3. С. 76–84.
11. *Kawata T., Iguchi I., Itoh T. et al.* // *Phys. Rev. B*. 1999–I. Vol. 60. N 15. P. 10584 (4 pages).
12. *Koshibae W., Tsutsui K., Maekawa S.* // *Phys. Rev. B*. 2000–I. Vol. 62. N 11. P. 6869–6872.

N. S. KRASUTSKAYA, A. I. KLYNDYUK, L. E. EVSEEVA, S. A. TANAEVA

SYNTHESIS, PHYSICOCHEMICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS BASED ON $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$

Summary

Samples of $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb, Bi}$) solid solutions have been prepared by ceramic method; their crystal structure, microstructure, thermal expansion, thermal and electrical conductivity and thermo-EMF has been studied. The influence of a nature of metal substituting cobalt on the physicochemical and functional properties of the $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ oxides had been analyzed. It was determined, that the greatest values of the power factor possess the $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{O}_2$ $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$ solid solutions – 0,87 and 1,22 mW/(m·K²) respectively at 1100 K.