

© Клындюк А. И.* , Красуцкая Н. С.* , Чижова Е. А.* ,
Евсеева Л. Е.** , Танаева С. А.**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ (M = Sc, Ti, Cr—Zn, Mo, W, Pb, Bi)

* Белорусский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13 А,

** Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Республика Беларусь, 220072, Минск, ул. П. Бровки, 15,
e-mail: kai_17@rambler.ru, klyndyuk@belstu.by

Твердофазным методом синтезированы керамические образцы твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ (M = Sc, Ti, Cr—Zn, Mo, W, Pb, Bi), определены параметры их кристаллической структуры, изучены их микроструктура, тепловое расширение, тепло- и электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения их фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности. Установлено, что кобальтиты $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ являются проводниками *p*-типа, величина термического коэффициента линейного расширения которых изменяется в пределах $(12.2—16.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Проанализировано влияние замещения катионов кобальта в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ катионами других металлов на параметры кристаллической структуры, физико-химические и функциональные свойства образующихся при этом твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$. Показано, что наибольшие значения фактора мощности среди изученных образцов имеют керамические образцы составов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ соответственно 0.917 и 1.018 мВт/(м·К²) при температуре 1100 К.

Ключевые слова: слоистые оксиды, оксидные термоэлектрики, тепловое расширение, теплопроводность, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности.

Введение. Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью [1, 2], что позволяет рассматривать его в качестве перспективной основы для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков. Улучшить функциональные (термоэлектрические) характеристики материалов на его основе можно путем использования растворных методов синтеза [3, 4], плазменно-дугового спекания (ПДС) [5], а также за счет частичного замещения ионов натрия [6] или кобальта в его структуре ионами других металлов [7—12].

Частичное замещение кобальта медью в образце $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ улучшает его спекаемость и повышает электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S), вследствие чего значения фактора мощности (P) твердых растворов возрастают по сравнению с незамещенной фазой, достигая наибольшего значения 3.08 мВт/(м·К²) для оксида $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$ при температуре 1073 К [7]. Замещение кобальта никелем ухудшает спекаемость и уменьшает σ фаз $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, однако приводит

к увеличению их коэффициента термо-ЭДС, причем значение P для твердого раствора $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ при 1073 К составляет 2.36 мВт/(м·К²), что в 8 раз выше, чем для базового оксида $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ [8]. Частичное замещение кобальта цинком $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ приводит к увеличению значений σ и S керамических образцов, в результате чего значение фактора мощности твердого раствора $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_2$ достигает 1.7 мВт/(м·К²) при 1073 К, что в 4 раза выше, чем для незамещенного кобальтита натрия Na_xCoO_2 [9]. В работах [10, 11] при попытке улучшить термоэлектрические свойства керамических образцов Na_xCoO_2 за счет замещения кобальта серебром было установлено, что растворимость Ag_2O в Na_xCoO_2 невелика, вследствие чего образцы $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ag}_y\text{O}_2$ представляют собой микрокомпозиты, матрицей которых выступает твердый раствор $\text{Na}_x(\text{Co},\text{Ag})\text{O}_2$, а серебро выделяется на межзеренных границах в виде Ag или Ag_2O [11, 12]. Функциональные характеристики этих композитов лучше, чем базового оксида Na_xCoO_2 : показатель термоэлектрической добротности (ZT) при 973 К составляет 0.04 и 0.12 для образцов $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0.75}\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_2$ соответственно [11], а фактор мощности достигает значения 0.687 мВт/(м·К²) для образца состава $\text{Na}_{0.85}\text{Co}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_2$ [12].

Анализ литературы показывает, что оптимальный с точки зрения улучшения функциональных характеристик уровень замещения кобальта в Na_xCoO_2 составляет 5—10 мол. %, тогда как проблема поиска оптимального заместителя является пока нерешенной. Для решения этой проблемы нами изучено влияние природы ионов различных металлов на структуру, микроструктуру, физико-химические и функциональные (термоэлектрические) свойства твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{MO}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}—\text{Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Bi}$).

Экспериментальная часть. Керамические образцы кобальтитов состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ получали методом твердофазных реакций из Na_2CO_3 («чда»), Sc_2O_3 «осч», TiO_2 «чда», Cr_2O_3 «чда», Mn_2O_3 «осч», Fe_2O_3 «осч», Co_3O_4 («ч»), NiO «осч», CuO «чда», ZnO «ч», MoO_3 «ч», WO_3 «ч», PbO «чда» и Bi_2O_3 «ч», взятых в отношении $\text{Na} : \text{Co} : \text{M} = 0.6 : 0.9 : 0.1$ (избыток Na_2CO_3 в шихте компенсирует потери Na_2O образцами в процессе их термообработки и позволяет получить керамику заданного состава [13]) на воздухе в интервале температур 1183—1233 К.

Идентификацию фаз и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, CuK_α -излучение). С учетом результатов РФА рассчитывали рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) образцов. Микроструктуру керамики исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV. Величину кажущейся плотности (ρ) рассчитывали по геометрическим размерам и массе образцов, а пористость (I) спеченной керамики определяли по формуле $I = (1 - \rho/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$. Тепловое расширение, электропроводность и коэффициент термо-ЭДС спеченной керамики изучали на воздухе в интервале температур 300—1100 К по методикам [13—15]. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности керамики рассчитывали по формулам $P = S^2 \cdot \sigma$, $ZT = (P \cdot T)/\lambda$, где λ — теплопроводность керамики, T — абсолютная температура. Теплопроводность образцов изучали 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 находили при помощи соотношений $\lambda = \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{реш}}$, $\lambda_{\text{эл}} = \sigma \cdot L \cdot T$, где L — число Лоренца ($L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

Результаты и их обсуждение. Синтезированные нами твердые растворы $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, как и базовый кобальтит натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, имели гексагональную структуру, соответствующую структуре $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ [16], при этом на дифрактограммах ряда образцов наблюдали рефлексы примесной фазы Co_3O_4 (рис. 1), которая об-

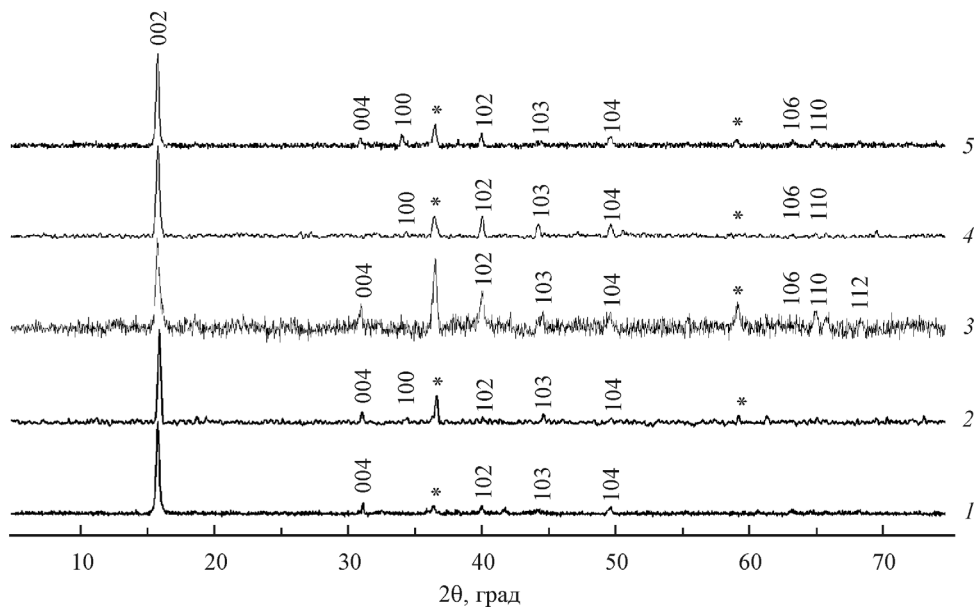


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$: M = Sc (1), Cr (2), Co (3), Cu (4), Zn (5).

Звездочкой отмечены рефлексы примесной фазы Co_3O_4 .

разуется при частичной деградации поверхности частиц порошка вследствие их взаимодействия с атмосферными CO_2 и влагой по следующим реакциям:



Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ (M = Sc, Ti, Cr—Zn, Mo, W, Pb, Bi) изменялись в пределах $a = 0.2820\text{—}0.2921$ нм, $c = 1.092\text{—}1.104$ нм (табл. 1) и (за исключением параметра a фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_2$) были меньше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ ($a = 0.2850$ нм, $c = 1.116$ нм). Осевое отношение (c/a) твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ составило $3.76\text{—}3.89$ (табл. 1) и было меньше, чем для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ (3.92), из чего можно заключить, что частичное замещение ионов кобальта ионами других металлов в слоистом кобальтите натрия приводит к преимущественному сжатию его элементарной ячейки в направлении оси c , т. е. перпендикулярно проводящим слоям $[\text{CoO}_2]$.

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах $2.81\text{—}3.93$ г/см³ (табл. 1), уменьшаясь при замещении ионов кобальта ионами других $3d$ -металлов (Sc, Ti, Cr—Zn) и возрастая при замещении ионов кобальта ионами $4d$ - (Mo), $5d$ - (W) и br -металлов (Pb, Bi). Значения пористости образцов (за исключением $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$) были выше, чем для фазы $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ (табл. 2), из чего следует, что частичное замещение кобальта другими металлами в слоистом кобальтите натрия ухудшает спекаемость образующихся при этом твердых растворов.

Как видно из рис. 2, зерна керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ были неизометрическими, представляя собой пластины толщиной $0.5\text{—}3$ мкм и шириной $5\text{—}15$ мкм, форма которых была близка к шестиугольной, что характерно для гексагонального кобальтита

Таблица 1

Значения параметров кристаллической структуры (a , c , c/a , V), рентгеновской ($\rho_{\text{рент}}$) и кажущейся плотности (ρ), а также областей когерентного рассеяния (ОКР, t) 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	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	ρ , г/см ³	t , нм
Sc	0.2820(5)	1.096(2)	3.89	75.45	4.50	2.81	57
Ti	0.2841(4)	1.104(3)	3.89	77.35	4.40	3.00	53
Cr	0.2831(2)	1.094(2)	3.87	75.89	4.50	3.48	66
Mn	0.2831(3)	1.099(2)	3.88	76.29	4.49	2.85	71
Fe	0.2828(2)	1.096(1)	3.87	75.88	4.52	3.00	66
Co	0.2850(15)	1.116(22)	3.92	78.51	4.38	3.65	51
Ni	0.2873(36)	1.098(48)	3.83	78.52	4.38	3.43	50
Cu	0.2845(50)	1.094(4)	3.84	76.67	4.51	3.24	55
Zn	0.2852(5)	1.090(3)	3.82	76.71	4.51	3.59	61
Mo	0.2823(4)	1.095(2)	3.88	75.54	4.72	3.72	61
W	0.2921(7)	1.099(2)	3.76	81.21	4.75	3.92	62
Pb	0.2830(4)	1.093(2)	3.86	75.79	5.20	3.93	62
Bi	0.2901(8)	1.092(3)	3.77	79.59	4.94	3.72	55

натрия. Согласно данным РФА, размеры зерен (ОКР) кобальтитов $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ изменялись в пределах 50—70 нм (табл. 1); т. е. зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка 10^6 — 10^7 частиц каждое. Интересно отметить, что габитус и размер зерен керамики изменялись при изменении природы $3d$ -металла, замещающего кобальт в $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$. Так, например, зерна керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ характеризовались наименьшими размерами, имея вид тонких пластинок (рис. 2, з), тогда как образцы $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ состояли из довольно крупных зерен, представляющих собой толстые пластины, а отдельные сростки зерен имели столбчатый облик (рис. 2, в, д). Следовательно, микроструктурой керамических образцов на основе слоистого кобальтита натрия можно эффективно управлять, вводя в исходную шихту оксиды различных переходных металлов.

Таблица 2

Значения пористости (P), коэффициента линейного теплового расширения (α), электропроводности (σ_T), коэффициента термо-ЭДС (S_T), фактора мощности (P_T), теплопроводности (λ_T) и показателя термоэлектрической добротности (ZT_T) керамики $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$

M	P , %	$10^6 \cdot \alpha$, К ⁻¹	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мВт/(м ² ·К ²)	λ_{423} , Вт/(м·К)	ZT_{423}	ZT_{1100}
Sc	40	12.5	23.2	555	0.712	0.54	0.056	1.45
Ti	34	16.2	7.83	912	0.651	0.91	0.001	0.79
Cr	18	12.8	30.4	549	0.917	1.95	0.012	0.52
Mn	37	13.7	11.8	651	0.758	1.09	0.032	0.76
Fe	35	14.7	21.3	496	0.524	0.98	0.023	0.59
Co	17	12.2	24.0	292	0.205	1.06	0.006	0.21
Ni	22	14.3	21.0	616	0.796	0.92	0.004	0.95
Cu	29	12.8	56.3	274	0.422	0.90	0.021	0.52
Zn	21	12.5	33.5	492	0.811	1.01	0.029	0.88
Mo	21	—	6.28	425	0.113	—	—	—
W	17	—	21.1	642	0.872	—	—	—
Pb	28	—	13.1	351	0.161	—	—	—
Bi	21	—	25.8	628	1.018	—	—	—

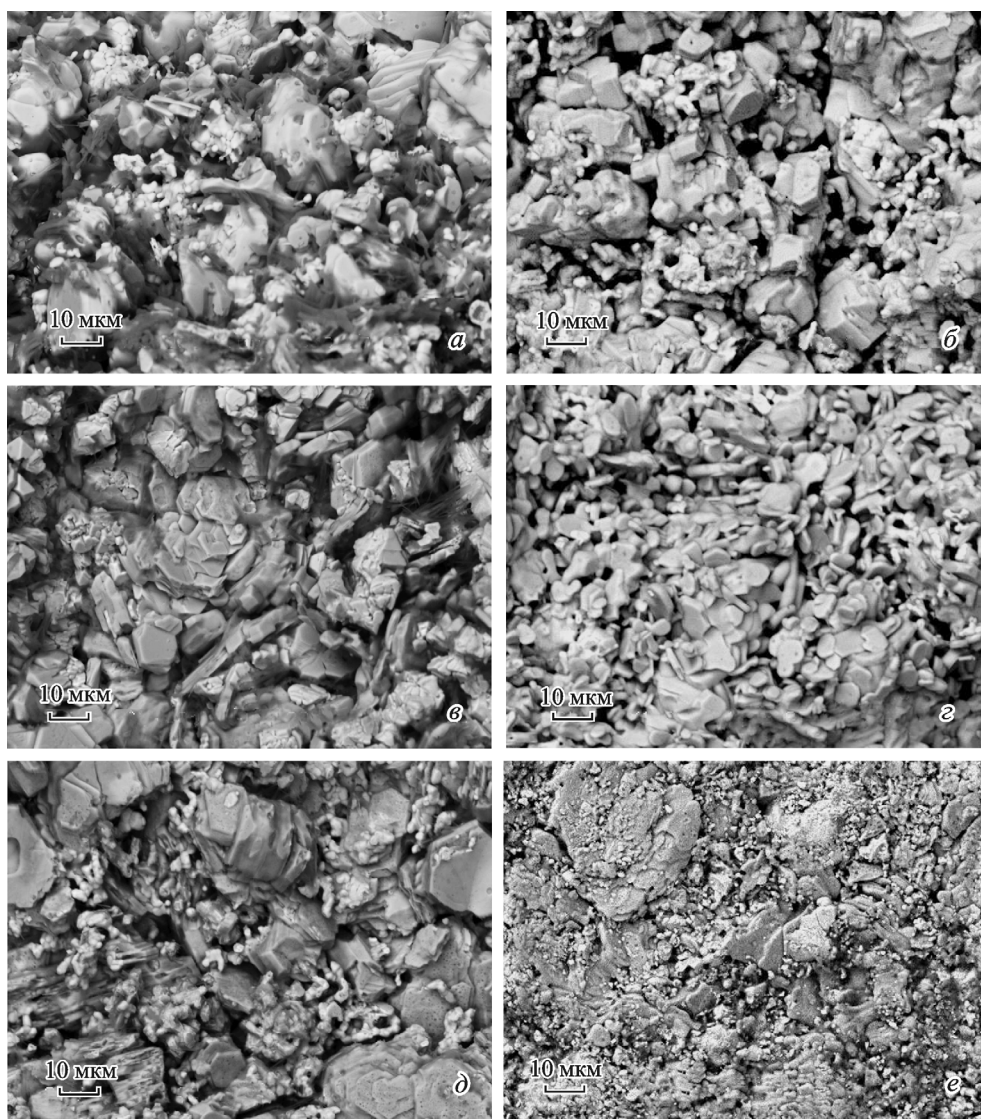


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамических образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$: M = Sc (а), Ti (б), Cr (в), Mn (г), Fe (д), Co, (е), Ni (ж), Cu (з), Zn (и).

Температурные зависимости относительного удлинения керамических образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ были практически линейными, из чего можно заключить, что в исследованном интервале температур эти образцы не претерпевают никаких структурных переходов. Значения ТКЛР твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ изменялись в пределах $(12.5\text{—}16.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (табл. 2) и были больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ ($12.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), хотя на основании результатов РФА следовало бы ожидать обратного эффекта (сжатие элементарной ячейки кобальтитов должно привести к увеличению энергии металл-кислородных взаимодействий в их структуре и, следовательно, к уменьшению ТКЛР). Отмеченный рост ТКЛР кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, на наш взгляд, обусловлен более высокими значениями их пористости (табл. 2), а также увеличением степени ангармонизма металл-кислород-

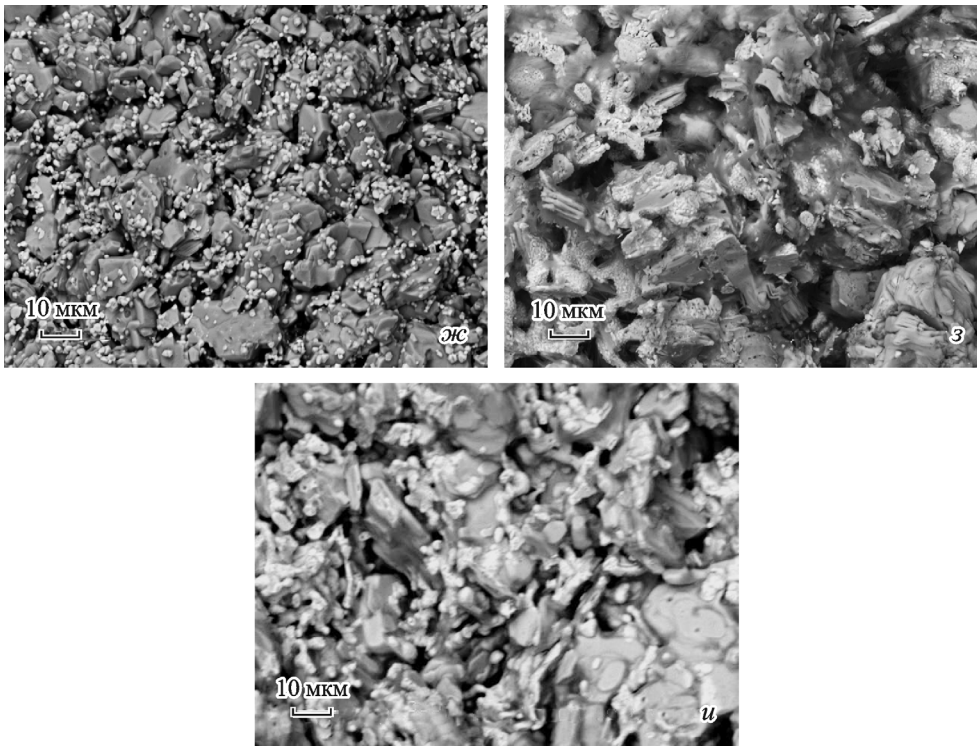


Рис. 2 (продолжение).

ных колебаний в их структуре за счет замещения ионов кобальта ионами других $3d$ -металлов.

Как видно из рис. 3, *а, з*, электропроводность $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и его производных $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), который при высоких температурах ($T > 700\text{—}800$ 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 образцов в целом уменьшается при увеличении степени окисления замещающего кобальт в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ металла (так, $\sigma(\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2) > \sigma(\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2) > \sigma(\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2)$) (рис. 3, *а, з*, табл. 2). Это хорошо согласуется с данными работ [7—9] и объясняется уменьшением концентрации основных носителей заряда («дырок») в производных слоистого кобальтита натрия при увеличении средней степени окисления катионов в проводящих $[(\text{Co},\text{M})\text{O}_2]$ -слоях кристаллической структуры фаз $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$.

Величина коэффициента термо-ЭДС кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ возросла при увеличении температуры и, в целом, степени окисления замещающего кобальт металла (рис. 3, *б, д*, табл. 2), что характерно для типичных проводников, для которых увеличение концентрации основных носителей приводит к росту электропроводности и уменьшению коэффициента термо-ЭДС. Вместе с тем величина S твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_2$ и ряда других была значительно выше, чем для кобальтита $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, что трудно объяснить с химических позиций.

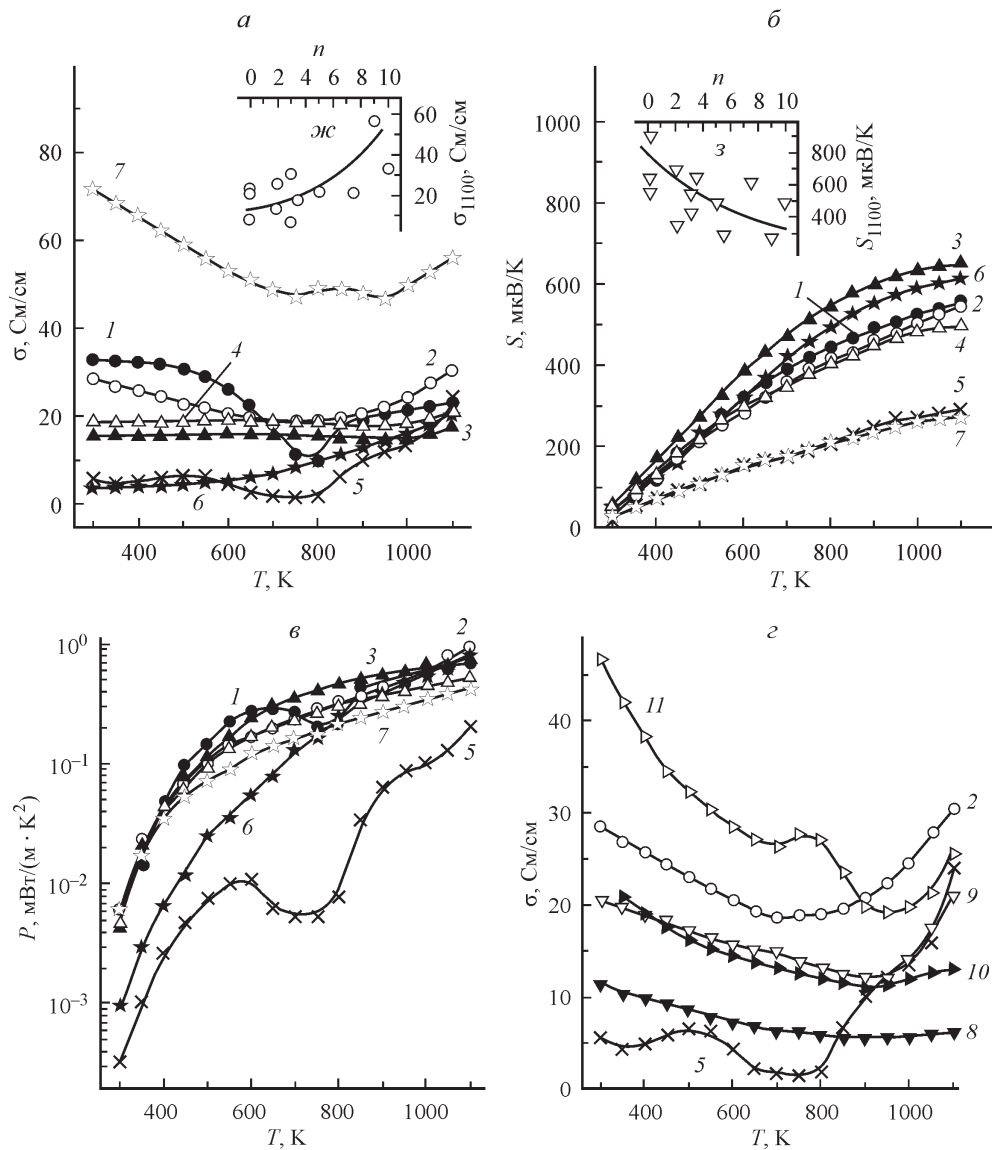


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности σ (а, з), коэффициента термо-ЭДС (S) (б, д) и фактора мощности P (в, е) спеченных керамических образцов состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$: $\text{M} = \text{Sc}$ (1), Cr (2), Mn (3), Fe (4), Co (5), Ni (6), Cu (7), Mo (8), W (9), Pb (10), Bi (11).

На вставках даны зависимости электропроводности (σ_{1100}) (жс) и коэффициента термо-ЭДС (S_{1100}) (з) 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 катона металла, замещающего катионы кобальта в слоистом кобальтите натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$.

Электронная подсистема слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 и его производных сильно коррелирована, и величина их коэффициента термо-ЭДС определяется модифицированным уравнением Хейкеса

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

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; g_4 и g_3 — число конфигураций, которым может реализовано состояние ионов Co^{4+} и Co^{3+} соответственно; $[\text{Co}^{3+}]$ и

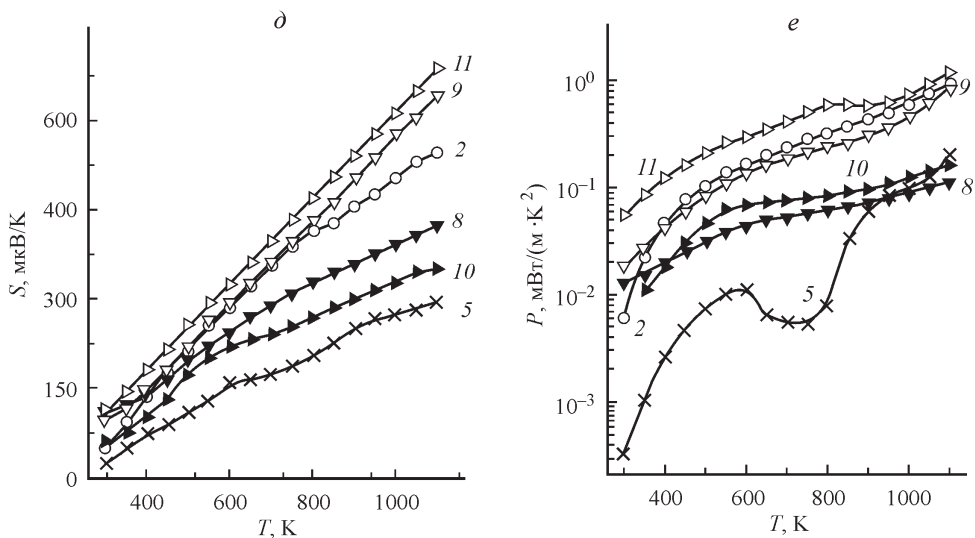


Рис. 3 (продолжение).

$[\text{Co}^{4+}]$ — концентрации ионов Co^{3+} и Co^{4+} в проводящих $[\text{CoO}_2]$ — слоях кристаллической структуры Na_xCoO_2 [17].

Таким образом, величина коэффициента термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ определяется не только соотношением концентраций $[\text{Co}^{3+}]$: $[\text{Co}^{4+}]$, которое зависит от степени окисления замещающего кобальт металла, но и отношением $g_4 : g_3$, которое зависит от спиновых состояний ионов кобальта Co^{3+} , Co^{4+} и металла-заместителя. Как видно из рис. 3, ж, з, электропроводность кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ возрастает, а коэффициент термо-ЭДС уменьшается с ростом числа электронов на внешней оболочке замещающего ионы кобальта иона металла M^{z+} . Таким образом, 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 ионов в проводящих $[(\text{Co},\text{M})\text{O}_2]$ — слоях их структуры, что согласуется с выводами, сделанными авторами [17] при анализе концентрационной зависимости коэффициента термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 с переменным содержанием натрия.

Значения фактора мощности спеченных керамических образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CoO}_2$ увеличивались с ростом температуры и немонотонно изменялись при изменении природы замещающего кобальт металла (рис. 3, в, е, табл. 2), достигая наибольших значений для твердых растворов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{O}_2$ — 1.018, 0.917 и 0.872 мВт/(м·К²) соответственно, что в 4.97, 4.47 и 4.25 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ и определяется главным образом высокими значениями коэффициента термо-ЭДС этих образцов.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, а и в табл. 2, значения теплопроводности исследованных керамических образцов в области температур 298—423 К в целом были близки и изменялись в пределах 0.86—1.09 Вт/(м·К) (за исключением образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$, для которых значения λ были значительно выше и, следовательно, ниже, чем для базового кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, меняясь в пределах 1.95—1.96 и 0.47—0.54 Вт/(м·К) соответственно), несколько возрастая при частичном замещении кобальта марганцем и уменьшаясь при частичном замещении кобальта железом, никелем, медью или цинком.

При увеличении температуры теплопроводность 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, а фазы $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}$) увеличивалась,

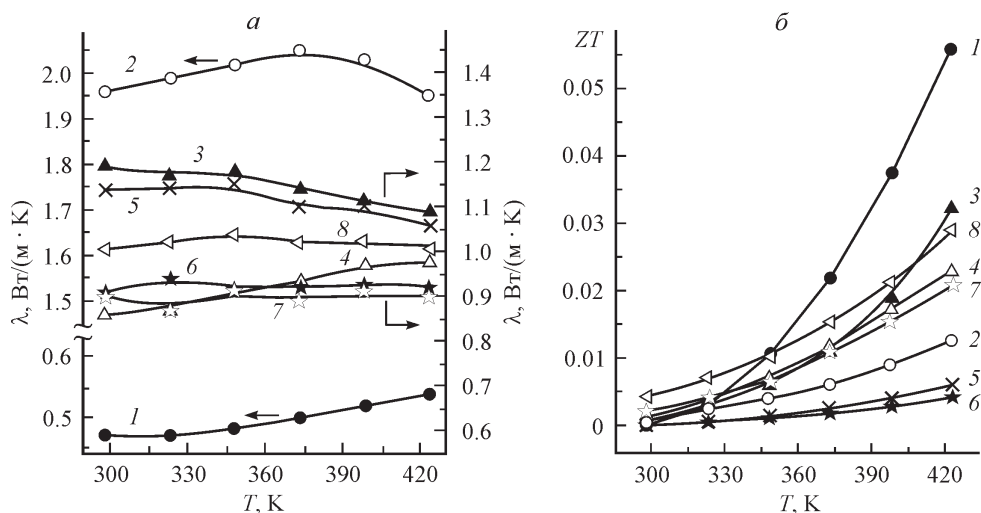


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности λ (а) и показателя термоэлектрической добротности ZT (б) кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$: $\text{M} = \text{Sc}$ (1), Cr (2), Mn (3), Fe (4), Co (5), Ni (6), Cu (7), Zn (8).

для фазы $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) практически не менялась, а для $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ изменялась немонотонно, проходя через пологий максимум вблизи 360 К (рис. 4, а). Электронная составляющая теплопроводности исследованных кобальтитов была невелика ($\lambda_{\text{эл}}/\lambda \approx 0.01\text{--}0.07$) и увеличивалась с ростом температуры. Таким образом, за счет колебаний решетки (фононов) переносится практически все тепло в фазах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) ($\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$) и его большая часть — в твердых растворах $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}$) ($\lambda_{\text{реш}} \approx (0.93\text{--}0.98)\lambda$).

Величина безразмерного показателя термоэлектрической добротности (ZT) кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ в интервале температур 298—423 К увеличивалась с ростом температуры (рис. 4, б) и достигала наибольших значений для образцов составов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_2$ — 0.056, 0.032 и 0.029 соответственно при температуре 423 К, что в 9.3, 5.3 и 4.8 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия при той же температуре (0.006) (табл. 2). В табл. 2 представлены также оценочные значения параметра ZT_{1100} для образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, рассчитанные по формуле $ZT_{1100} = (P_{1100} \cdot 1100)/\lambda_{423}$ (с учетом слабой зависимости теплопроводности полученных нами керамических образцов от температуры). Как видно, наилучшие термоэлектрические показатели при температуре 1100 К ожидаются для керамических образцов состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, оценочные значения ZT_{1100} которых составляют 1.45 и 0.95 соответственно, что в 6.9 и 4.5 раза больше, чем для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, и близко к теоретическому критерию ($ZT > 1$ [1]), определяющему материалы, представляющие практический интерес для термоэлектронной конверсии.

Заключение. Керамическим твердофазным методом синтезированы твердые растворы кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr}\text{--}\text{Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Bi}$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, теплофизические, электрофизические и термоэлектрические свойства. Определено, что кобальтиты $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ являются проводниками р-типа, величина ТКЛР которых изменяется в пределах $(12.2\text{--}16.2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Проанализировано влияние природы иона металла, замещающего ионы кобальта в $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$, на параметры кристаллической структуры, форму и размер зерен керамики $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$, величину ее электропроводности и термо-ЭДС.

Показано, что допирование слоистого кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ оксидами других металлов позволяет в несколько раз улучшить термоэлектрические характеристики образующихся при этом твердых растворов. Так, фактор мощности керамических образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ при температуре 1100 К составляет 0.917, 1.018 и 0.205 мВт/(м·К²) соответственно. Величина безразмерного показателя термоэлектрической добротности образцов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ при 423 К равна 0.056, 0.032 и 0.006 соответственно, а его оценочные значения при 1100 К для кобальтитов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ составляют 1.45 и 0.95 соответственно, что в 6.9 и 4.5 раза больше, чем для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ ($ZT_{1100} = 0.21$). Все это позволяет рассматривать производные слоистого кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ как перспективные материалы для высокотемпературной термоэлектронной конверсии.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры»), задание 1.21) и при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X12M-039).

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost / Eds K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Trivandrum, India: Research Signpost, 2002. 255 p.
2. Terasaki I. Novel Physics and Functions in the Layered Cobalt Oxides from Thermoelectricity to Ferromagnetism // Phys. B. 2006. V. 383. P. 107—110.
3. Ito M., Nagira T., Furumoto D. et al. Synthesis of Na_xCoO_2 Thermoelectric Oxides by the Polymerized Complex Method // Scripta Materialia. 2003. V. 48. P. 403—408.
4. Liu C.-J., Liao J.-Y., Wu T.-W., Jen B.-Y. Preparation and Transport Properties of Aqueous Sol-Gel Synthesized $\text{NaCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 4569—4573.
5. Matsubara I., Zhou Y., Takeuchi T. et al. Thermoelectric Properties of Spark-Plasma-Sintered $\text{Na}_{1+x}\text{Co}_2\text{O}_4$ Ceramics // J. Ceram. Soc. Jap. 2003. V. 111. N 4. P. 238—241.
6. Yang X., Wang X., Liu J., Hu Z. Power Factor Enhancement in Na_xCoO_2 Doped by Bi // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 59—63.
7. Park K., Jang K. U., Kwon H.-C. et al. Influence of Partial Substitution of Cu for Co on the Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 // J. Alloys Compd. 2006. V. 419. P. 213—219.
8. Park K., Jang K. U. Improvement in High-Temperature Properties of NaCo_2O_4 through Partial Substitution of Ni for Co // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 1106—1110.
9. Park K., Lee J. H. Enhanced Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 by Adding Zn // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 2366—2368.
10. Seetawan T., Amornkitbamrung V., Burinprakhon T. et al. Thermoelectric Power and Electric Resistivity of Ag-Doped $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_2\text{O}_4$ // J. Alloys Compd. 2006. V. 407. P. 314—317.
11. Ситаван Т. Термоэлектрические свойства $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ с добавками Ag // Термоэлектричество. 2006. № 2. С. 17—23. [Seetawan T. Thermoelectric Properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ with Ag Additions // J. Thermoelectricity. 2006. N 2. P. 17—23.]
12. Li N., Jiang Y., Li G. et al. Self-Ignition Route to Ag-Doped $\text{Na}_{1.7}\text{Co}_2\text{O}_4$ and Its Thermoelectric Properties // J. Alloys Compd. 2009. V. 467. P. 444—449.
13. Клындюк А. И., Красуцкая Н. С., Дятлова Е. М. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорганич. веществ. 2010. Вып. XVIII. С. 99—102.
14. Клындюк А. И., Чижова Е. А., Сазанович Н. В., Красуцкая Н. С. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов // Термоэлектричество. 2009. № 3. С. 76—84. [Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A., Sazanovich N. V., Krasutskaya N. S. Thermoelectric Properties of Some Perovskite Oxides // J. Thermoelectricity. 2009. N 3. P. 72—80.]
15. Чижова Е. А., Клындюк А. И. Синтез и термоэлектрические свойства керамики на основе метаплатмбатов бария-стронция // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 649—653. [Chizhova E. A., Klyndyuk A. I. Synthesis and Thermoelectric Properties of Ceramics Based on Barium—Strontium Metaplumbates // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. N 4. P. 453—457.]
16. Kawata T., Iguchi Y., Itoh T. et al. Na-Site Substitution Effects on the Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 // Phys. Rev. B. 1999—I. V. 60. N 15. P. 10 584—10 587.
17. Koshibae W., Tsutsui K., Maekawa S. Thermopower in Cobalt Oxides // Phys. Rev. B. 2000—I. V. 62. N 11. P. 6869—6872.