

Термоэлектрические свойства слоистых кобальтитов натрия

Н.С. Красуцкая¹, А.И. Клындюк¹, Е.А. Чижова¹, Л.Е. Евсеева², С.А. Танаева²

¹ БГТУ, Минск, 220006, Свердловла, 13а

² ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, 220072, П. Бровки, 15

эл. почта: klyndyuk@belstu.by

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT), что позволяет рассматривать его как основу для разработки материалов для p -ветвей термоэлектрических устройств различного назначения. Физико-химические и функциональные характеристики керамики на основе кобальтита натрия могут быть улучшены путем варьирования ее катионного состава, в связи с чем, изучение твердых растворов на основе Na_xCoO_2 представляет значительный интерес, в том числе для термоэлектрического материаловедения.

В данной работе твердофазным методом синтезированы кобальтиты натрия состава Na_xCoO_2 ($0.53 \leq x \leq 0.98$), а также твердые растворы $\text{Na}_x\text{Co}_m\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Mn-Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Pb}, \text{Bi}$) на их основе, изучены их кристаллическая структура, микроструктура, также физико-химические (микротвердость, электропроводность, термо-ЭДС, тепловое расширение, теплопроводность) и функциональные свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности), а также проанализировано влияние частичного замещения кобальта другими $3d$ -металлами на структуру и свойства этих фаз.

По данным РФА, все синтезированные сложные оксиды имели гексагональную структуру, соответствующую структуре $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 0.2813\text{-}0.2852$ нм, $c = 1.089\text{-}1.118$ нм, $V = (75.5\text{-}78.5) \cdot 10^{-3}$ нм³. Пористость керамики изменялась в пределах 17-42%, возрастая при увеличении x , а также при частичном замещении катионов кобальта катионами других металлов. Зерна керамики имели форму пластин, которые были частично ориентированы перпендикулярно оси прессования, имели толщину 0.5-3 мкм и шириной 5-15 мкм, причем габитус и размер зерен керамики изменялись при изменении природы $3d$ -металла, замещающего кобальт. Зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ были линейными, следовательно, все полученные оксиды не испытывали структурных фазовых переходов в интервале температур 300-1100 К, а значения коэффициента линейного теплового расширения керамики изменялись в пределах $(12.1\text{-}16.2) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹.

Все исследованные в работе материалы являлись проводниками p -типа ($S > 0$), величина коэффициента термо-ЭДС которых возрастала при увеличении температуры и, в основном, увеличивалась с ростом x и степени окисления замещающего кобальт металла. Значения фактора мощности керамики возрастали при увеличении температуры и с ростом x , а также при замещении кобальта другими металлами, достигая наибольших значений 829, 1220 и 918 мкВт/(м²К²) при температуре 1100 К для $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.89}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ соответственно. Теплопроводность (λ) кобальтитов изменялась в пределах 0.86-1.09 Вт/(м·К), несколько возрастая при частичном замещении кобальта марганцем и уменьшаясь при частичном замещении кобальта железом, никелем, медью или цинком (за исключением составов $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$, для которых значения λ были значительно выше и соответственно ниже, чем для базового кобальтита натрия $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$).

Наилучшие термоэлектрические показатели при температуре 1100 К наблюдались для керамики состава $\text{Na}_{0.55}\text{Co}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0.89}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, оценочные значения ZT_{1100} которой составляют 1.45 и 1.12, соответственно, что в 6.9 и 2 раза больше, чем для $\text{Na}_{0.55}\text{CoO}_2$ ($ZT_{1100} = 0.21$) и $\text{Na}_{0.89}\text{CoO}_2$ ($ZT_{1100} = 0.56$), что выше теоретического критерия ($ZT > 1$), определяющего материалы, представляющие практический интерес для термоэлектроконверсии.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.21).