

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА НАТРИЯ**

Слоистые кобальтиты натрия  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  характеризуются высокими значениями фактора мощности ( $P$ ) и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ), что позволяет рассматривать его как возможную основу для разработки материалов для  $p$ -ветвей высокотемпературных 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  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  представляет значительный интерес, в том числе для термоэлектрического материаловедения.

Керамические образцы состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{W}, \text{Bi}$ ) получали твердофазным методом в интервале температур 1183–1233 К. Согласно результатам РФА, керамика состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  имела гексагональную структуру, соответствующую структуре  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ . На дифрактограммах порошков состава наблюдали рефлексы примесной фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , которая образуется при частичной деградации поверхности частиц порошка вследствие их взаимодействия с атмосферными  $\text{CO}_2$  и влагой.

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 2,81–3,93 г/см<sup>3</sup>, уменьшаясь при замещении ионов кобальта ионами  $3d$ -металлов ( $\text{Cr}, \text{Ni}$ ) и возрастая при замещении ионов кобальта ионами  $4d$ - ( $\text{Mo}$ ),  $5d$ - ( $\text{W}$ ) и  $6p$ -металлов ( $\text{Bi}$ ). Значения пористости образцов были выше, чем для базового кобальтита  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  (исключение  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$ ). Зерна керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  были анизометрическими, представляя собой пластины толщиной 0,5–3 мкм и шириной 5–15 мкм, форма которых была близка к шестиугольной. Размеры кристаллитов кобальтитов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  изменялись в пределах 50–70 нм, а зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка  $10^6$ – $10^7$  кристаллитов каждое.

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  изученных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, а величина ТКЛР твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  изменялись в пределах  $(12,5\text{--}16,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и была больше, чем для незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что обусловлено ро-

стом степени ангармонизма металл–кислородных колебаний при частичном замещении кобальта другими металлами.

Электропроводность  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  носила металлический характер ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), который при высоких температурах ( $T > 700\text{--}800\text{ К}$ ) изменялся на полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) (исключением являлся никельсодержащий твердый раствор, проводимость которого во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый характер); при этом величина электропроводности образцов, в целом, уменьшалась при увеличении степени окисления замещающего кобальт металла в  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ .

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ( $S > 0$ ) кобальтитов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  указывает на то, что эти материалы являются проводниками  $p$ -типа, т.е. основными носителями заряда в них являются «дырки». Величина коэффициента термо-ЭДС кобальтитов возрастала при увеличении температуры и степени окисления замещающего кобальт металла.

Значения фактора мощности спеченной керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{CoO}_2$  увеличивались с ростом температуры и немонотонно изменялись при изменении природы замещающего кобальт металла, достигая наибольших значений для твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$  – 1018, 917 и 872 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) соответственно, что в  $\sim 5$  раз больше, чем для незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ .

Значения теплопроводности исследованной керамики в области температур 300–1100 К изменялись в пределах 0,78–1,98 Вт/(м·К), несколько возрастая при частичном замещении кобальта никелем и хромом и уменьшаясь при частичном замещении кобальта вольфрамом.

При увеличении температуры  $\lambda$  фаз  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{W}, \text{V}$ ) уменьшалась,  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$  – практически не изменялась. Электронная составляющая теплопроводности исследованных кобальтитов была невелика ( $\lambda_{\text{эл}}/\lambda \approx 0,01\text{--}0,06$ ) и увеличивалась с ростом температуры. Таким образом, за счет колебаний решетки (фононов) переносится практически все тепло в фазах  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  и  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{W}, \text{V}$ ) ( $\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$ ), и его большая часть – в твердых растворах  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Ni}$ ) ( $\lambda_{\text{реш}} \approx (0,94\text{--}0,99)\lambda$ ).

Величина безразмерного показателя добротности керамики увеличивалась с ростом температуры и была наибольшей для керамики состава  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$  – 1,23 при 1100 К, что в 5,3 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия при той же температуре (0,23).