

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

Слоистые кобальтиты натрия Na_xCoO_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 Na_xCoO_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 Co_3O_4 , которая образуется при частичной деградации поверхности частиц порошка вследствие их взаимодействия с атмосферными CO_2 и влагой.

Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 2,81–3,93 г/см³, уменьшаясь при замещении ионов кобальта ионами 3d-металлов (Cr, Ni) и возрастая при замещении ионов кобальта ионами 4d- (Mo), 5d- (W) и 6p-металлов (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 ($T > 700\text{--}800\text{ K}$) 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 $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_2$ – 1018, 917 и 872 мкВт/(м·К²) соответственно, что в ~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 возрастаая при частичном замещении кобальта никелем и хромом и уменьшаясь при частичном замещении кобальта вольфрамом.

При увеличении температуры λ фаз $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{W}, \text{Bi}$) 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 $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Me}_{0,10}\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{W}, \text{Bi}$) ($\lambda_{\text{реш}} \approx \lambda$), и его бо́льшая 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).