

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ НАТРИЯ

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями фактора мощности (P) и показателя термоэлектрической добротности (ZT), что позволяет рассматривать его как возможную 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 получен широкий ряд производных слоистых кобальтитов натрия с различными содержанием натрия и частичным замещением кобальта переходными и тяжелыми металлами, а также изучены их кристаллическая структура и микроструктура, электро-транспортные (электропроводность (σ), термо-ЭДС (S)), теплофизические (тепловое расширение, теплопроводность (λ)) и функциональные (фактор мощности (P), $P = S^2 \cdot \sigma$, показатель термоэлектрической добротности (ZT , $ZT = (P \cdot T) / \lambda$) свойства в интервале 300–1100 К.

После завершения синтеза кобальтиты Na_xCoO_2 и твердых растворов на их основе были, в пределах погрешности РФА, однофазными, и имели гексагональную структуру, соответствующую структуре $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 0,2813\text{--}0,2852$ нм, $c = 1,089\text{--}1,116$ нм, что находится в хорошем согласии с литературными данными. Кажущаяся плотность спеченной керамики изменялась в пределах $2,81\text{--}3,65$ г/см³ и, за исключением твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Ti, Cr, Ni, Cu}$), уменьшалась при частичном замещении кобальта другими металлами. Кристаллиты фаз $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ имели форму пластин шириной 5–50 мкм и толщиной 0,5–10 мкм, которые широкой стороной были ориентированы преимущественно перпендикулярно оси прессования, что указывает на частичное текстурирование полученной нами керамики.

Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) кобальтитов $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ изменялись в пределах $(12,5\text{--}20,5) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и для твердых растворов, в целом, были выше, чем для незамещенных кобальтитов натрия Na_xCoO_2 , при этом наибольшими значениями КЛТР характеризовались твердые растворы $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ ($M = \text{Ti, Fe}$).

Проводимость кобальтитов Na_xCoO_2 и твердых растворов на их основе носила металлический (для фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ – полупроводниковый) характер, который для фаз $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ в области температур 800–1000 К изменялся на полупроводниковый. Величина σ керамики уменьшалась при увеличении степени окисления замещающего кобальт металла, что объясняется уменьшением концентрации основных носителей заряда («дырок») с ростом степени окисления катионов в проводящих $-(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ -слоях кристаллической структуры фаз твердых растворов $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$.

Термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ возрастала с ростом температуры и, в основном, увеличивалась с ростом степени окисления замещающего кобальт металла, что характерно для обычных проводников, для которых увеличение концентрации основных носителей приводит к уменьшению термо-ЭДС. Высокие значения термо-ЭДС твердых растворов $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{CoO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) обусловлены, вероятно, изменением спинового состояния входящих в их состав катионов кобальта при частичном их замещении катионами других $3d$ -металлов.

Значения фактора мощности керамики $\text{Na}_x\text{Co}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_2$ возрастали при увеличении температуры и немонотонно изменялись при изменении природы замещающего кобальт металла, достигая наибольших значений для $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Cr}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_2$ при температуре 1100 К – 829, 917 и 1018 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ соответственно.

Оценочные значения величины безразмерного показателя термоэлектрической добротности ($ZT_{1100} = (P_{1100} \cdot 1100) / \lambda_{423}$, учитывая слабую зависимость теплопроводности керамики, полученной в данной работе, от температуры) при 1100 К кобальтитов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,90}\text{Sc}_{0,10}\text{O}_2$ составляют 0,83, 1,12 и 1,45 соответственно, что в 2, 1,5 и 6,9 раза больше, чем для $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$ ($ZT_{1100} = 0,21$) и $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ ($ZT_{1100} = 0,56$). Все это позволяет рассматривать производные слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 как перспективные материалы для высокотемпературной термоэлектронной конверсии.