

2. Гнеденков С. В. и др. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. – № 1 (47). – С. 12–19.

3. Sartori M. et al. Nanostructure and biomimetics orchestrate mesenchymal stromal cell differentiation: An in vitro bioactivity study on new coatings for orthopedic applications // Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 123. – P. 112031(17).

4. Montazerian M. et al. Bioceramic coatings on metallic implants: An overview // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 8987–9005.

УДК 54-165.2+536.21+537.31+537.32+666.654

Н.С. Красуцкая, ассист.;  
М.А. Тарайковский, студ.;  
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, Минск)

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$

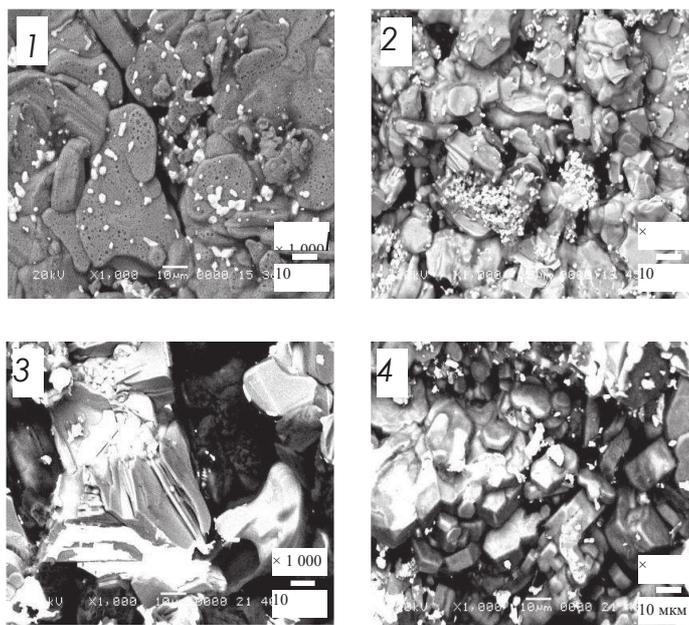
Слоистый кобальтит натрия ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ) является перспективной основой для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов и катодов натрий-ионных аккумуляторов из-за его уникальных электротранспортных свойств, высокой термической стабильности и нетоксичности [1, 2]. Физико-химические и функциональные характеристики слоистого кобальтита натрия сильно зависят от содержания в нем натрия [3, 4] и могут быть улучшены путем частичного замещения катионов кобальта катионами других переходных или тяжелых металлов [5].

Образцы твердых растворов состава  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Bi}, \text{W}$ ) синтезировали методом твердофазных реакций на воздухе при 1133 К в течение 12 ч по методике [4]. Кажущуюся плотность ( $\rho_k$ ) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как  $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_t) \cdot 100\%$ , где  $\rho_t$  – рентгенографическая плотность образцов. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV. Электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4]. Теплопроводность ( $\lambda$ ) образцов изучали на воздухе в интервале

температур 298–423 К. Значения фактора мощности ( $P$ ), показателя ее термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) и фактора самосовместимости ( $s$ ) керамики вычисляли как  $P = S^2 \cdot \sigma$ ,  $ZT = (P \cdot T) / \lambda$ ,  $s = ((1 + ZT)^{1/2} - 1) / (S \cdot T)$ . На основании экспериментальных данных по методикам [6, 7] были рассчитаны значения взвешенной подвижности ( $\mu_p$ ) и концентрации ( $p$ ) основных носителей заряда («дырок») в  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ , а также величины электронного фактора добротности ( $B_E$ ) и фактора добротности ( $B$ ) этих фаз.

После завершения синтеза, согласно результатам РФА, образцы были однофазными и имели структуру  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,2822\text{--}0,2834$  нм и  $c = 1,094\text{--}1,116$  нм, что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Кажущаяся плотность синтезированной керамики  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  уменьшалась при замещении кобальта вольфрамом, возрастала при замещении кобальта висмутом или никелем и изменялась в пределах  $3,20\text{--}3,46$  г/см<sup>3</sup>, что отвечает пористости 31–38 %.

Зерна полученной керамики  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  были анизометричными и представляли собой пластинки толщиной  $0,5\text{--}3$  мкм и шириной  $5\text{--}15$  мкм, форма которых была близка к шестиугольной, что характерно для гексагональных кобальтитов натрия (рис. 1). Согласно данным РФА, размер кристаллитов (определенный по величине областей когерентного рассеяния) слоистых оксидов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  составлял  $51\text{--}74$  нм, что свидетельствует о том, что зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка  $10^6\text{--}10^7$  кристаллитов каждое.



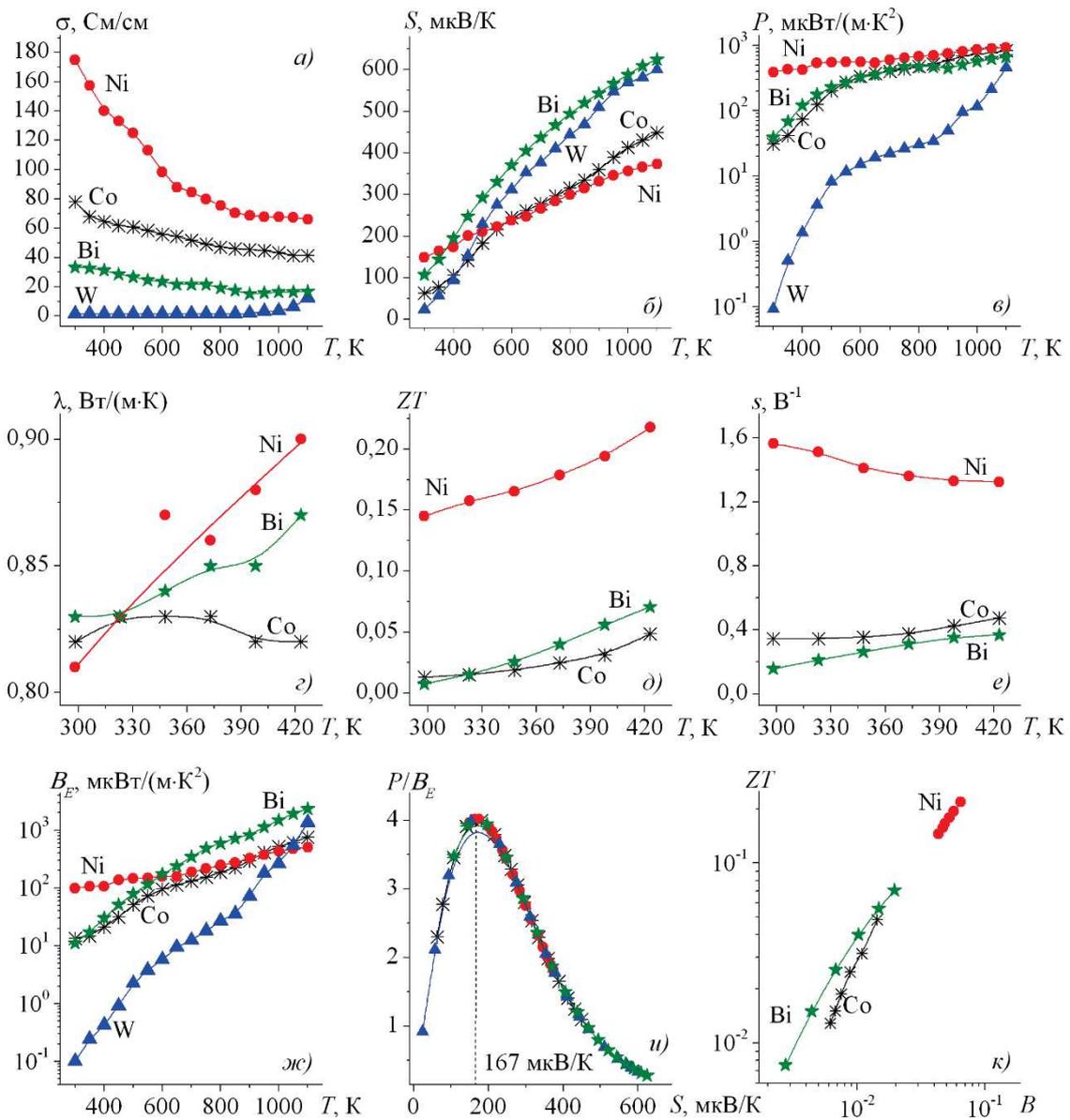
**Рисунок 1 – Электронные микрофотографии сколов керамики  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ :  $M = \text{Co}$  (1),  $\text{Ni}$  (2),  $\text{Bi}$  (3),  $\text{W}$  (4)**  
 $M = \text{Co}$  (1),  $\text{Ni}$  (2),  $\text{Bi}$  (3),  $\text{W}$

Как видно из рис. 2 а, электропроводность  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  и его производных  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  носит металлический характер ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), а положительные и достаточно высокие значения коэффициента термо-ЭДС керамики указывают на то, что основными носителями заряда в ней являются «дырки». Величина  $S$  кобальтитов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  возрастала при увеличении температуры (рис. 2 б), причем наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для висмут-замещенного твердого раствора (625 мкВ/К при 1100 К).

Значения фактора мощности спеченной керамики  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{CoO}_2$  увеличивались с ростом температуры (рис. 2 в) и при замещении кобальта никелем или висмутом, а максимальное значение фактора мощности для никель-замещенного образца составило 918 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) при 1100 К, что в 1,1 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ .

Значения теплопроводности кобальтита  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  незначительно изменялись, а для твердых растворов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Bi}$ ) увеличивались с ростом температуры (рис. 2 г). Величина безразмерного показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) кобальтитов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  в интервале температур 298–423 К увеличивалась с ростом температуры (рис. 2 д) и достигала наибольшего значения для керамики состава  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  – 0,218 при температуре 423 К, что в 4,2 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  при той же температуре ( $ZT_{423} = 0,0514$ ). Оценочные значения  $ZT_{1100}$ , найденные по формуле  $ZT_{1100} = (P_{1100} \cdot 1100) / \lambda_{423}$ , составили 1,12 и 0,83 для  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_2$  соответственно, что позволяет рекомендовать данные материалы для использования в  $p$ -ветвях высокотемпературных термоэлектрогенераторов.

Значения фактора самосовместимости  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  и висмут-замещенного твердого раствора с ростом температуры возрастают, а для  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  – монотонно уменьшаются с ростом температуры, при этом значения фактора самосовместимости  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$  варьировались в пределах 1,3–1,6 В<sup>-1</sup> (рис. 2 е), а величины безразмерного относительного фактора самосовместимости этих материалов составили 15 %, 27 % и 57 % для  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  и  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_2$  соответственно. При комнатной температуре подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в твердых растворах  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  была порядка  $10^0$  см<sup>2</sup>/(В·с), что характерно для сильно коррелированных систем, а концентрация носителей заряда имела порядок  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, что близко к величине  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>, найденной в [9] для тонких пленок  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .



**Рисунок. 2** – Температурные зависимости удельной электропроводности ( $\sigma$ ) (а), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (б), фактора мощности ( $P$ ) (в), теплопроводности ( $\lambda$ ) (г), показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) (д), фактора самосовместимости ( $s$ ) (е) и электронного фактора добротности ( $B_E$ ) (ж), а также зависимости масштабированного фактора мощности ( $P/B_E$ ) от коэффициента термо-ЭДС (и) и показателя термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) от фактора добротности ( $B$ ) (к) для кобальтитов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$

Величины фактора электронной добротности фаз  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{CoO}_2$  увеличивались с ростом температуры и возрастали при частичном замещении кобальта висмутом (рис. 2 ж). Ход зависимостей  $B_E = f(T)$  для исследованной керамики указывает на то, что рассеивание носителей заряда («дырков») в них происходит не только

на акустических фонах (имеют место и другие механизмы рассеивания). Напротив, зависимости  $P/B_E = f(S)$  для всех исследованных в работе кобальтитов совпадают и ложатся на универсальную кривую [7] с максимумом вблизи 4 при  $S \approx 167$  мкВ/К (рис. 2 б). Взаимосвязи  $ZT$  и  $B$  для всех твердых растворов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{CoO}_2$  также были подобны (рис. 2 к) и ложились на общую зависимость (в логарифмических координатах близкую к линейной и выпуклую к оси ординат), характерную для типичных термоэлектриков.

Таким образом, методом твердофазных реакций синтезированы керамические фазы состава  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Bi}, \text{W}$ ), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС), теплофизические (теплопроводность) и термоэлектрические свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор электрической добротности и фактор добротности). Показано, что частичное замещение в  $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$  кобальта никелем или висмутом позволяет улучшить термоэлектрические характеристики этой фазы – так, значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности твердых растворов  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$  при температуре 1100 К достигают 918 и 660 мкВт/(м·К<sup>2</sup>) и 1,12 и 0,83 соответственно, что позволяет рекомендовать эти материалы на практике для высокотемпературной термоэлектроконверсии. Проанализирована взаимосвязь между различными термоэлектрическими характеристиками синтезированных и исследованных в работе сложнооксидных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Z.-X. Huang, Z.-Y. Gu, Y.-L. Heng [et al.]. Advanced layered oxide cathodes for sodium/potassium-ion batteries: Development, challenges and prospects. – Chem. Engin. J. – 2023. – Vol. 452. – P. 139438 (5 pages). DOI:10.1016/j.cej.2022.139438.
2. K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. – MRS BULLETIN. – 2006. – Vol. 31. – P. 206–210. DOI:10.1557/mrs2006.46.
3. C.T. Lin, D.P. Chen, A. Maljuk [et al.]. Sodium cobaltates: Crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity. – J. Cryst. Growth. – 2006. – Vol.292. – P.422–428. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2006.04.104.

4. Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е. Евсева. Оксидные термоэлектрики  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0,55, 0,89$ ): синтез и свойства. – Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 438–444. DOI:10.1134/S0020168516030079.

5. A. Klyndyuk, N. Krasutskaya, L. Evseeva [et al.]. Effect of the cobalt substitution on the structure and properties of the layered sodium cobaltate derivatives. – Univ. J. of Mat. Sci. – 2015. – Vol. 3 – № 2. – P. 27–34. DOI:10.13189/ujms.2015.030202.

6. G. J. Snyder, A. Snyder, M. Wood. Weighted mobility – Advanced Materials. – 2020. – 2001537(5). DOI:10.1002/adma.202001537.

7. X. Zhang, Zh. Bu, X. Shi [et al.]. Electronic quality factor for thermoelectric – Advanced Materials. – 2020. – Vol. 6. – P. 1–5. DOI:10.1126/sciadv.abc0726.

8. Cl. Delmas, J.–J. Braconnier, Cl. Fouassier [et al.]. Electrochemical intercalation of sodium in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  bronzes. – Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 3. – P. 165–169.

9. Sh. Wang, Sh. Chen, F. Liu [et al.]. Laser-induced voltage effects in c-axis inclined  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  thin films – App. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 7330–7333. DOI:10.1016/j.apsusc.2012.03.186.

UDC 535.372

E.K. Yukhno, assistant, PhD (Chemistry);  
G.S. Petrov, associate professor, PhD (Chemistry)  
(BSTU, Minsk)

### **PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS BASED ON LANTHANUM INDATE DOPED WITH PRASEODYMIUM, SAMARIUM, TERBIUM IONS**

The study of the physicochemical properties of solid solutions based on lanthanum indate  $\text{LaInO}_3$  doped with ions of rare earth and a number of other elements, including transition elements, is an urgent scientific and practical problem [1–3]. Solid solutions of composition  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_3$ , where  $\text{Ln}$  is a rare-earth ion, are promising magnetic and photoluminescent materials for the development of microelectronics, spintronics and optoelectronics devices. In [3], the photoluminescence excitation spectra and photoluminescence spectra of  $\text{LaInO}_3: \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) solid solutions obtained by the sol–gel method, which exhibit red-orange, blue-green, and green photoluminescence, respectively, upon excitation by ultraviolet radiation, were