

**Термоэлектрические свойства слоистых кобальтитов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ )**

Студентка 5 к.10 гр. факультета ХТиТ Дудко Н.С.  
Научные руководители – Богомазова Н.В., Клындюк А.И.  
Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Высокие значения электропроводности, термо-ЭДС и низкая теплопроводность слоистого оксида  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  позволяют рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных термоэлектриков [1, 2]. Одним из способов улучшения функциональных свойств (термоэлектрической добротности, химической устойчивости и стабильности) кобальтита  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  является частичное замещение ионов кобальта катионами металлов, приводящее к управляемому дефектообразованию в структуре проводящих слоев.

Установлено, например, что замещение кобальта медью приводит к улучшению спекаемости (уменьшению пористости) керамики  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ), увеличению ее электропроводности и термо-ЭДС, при этом наибольшие значения фактора мощности ( $P$ ) –  $3,08 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  при  $1073 \text{ К}$  – демонстрирует состав  $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$  [3]. Пористость и термо-ЭДС керамики  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) возрастают, а электропроводность уменьшается с ростом  $x$ ; максимальное значение фактора мощности при температуре  $1073 \text{ К}$  зафиксировано для образца  $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_2\text{O}_4$  ( $P_{1073} = 2,36 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ) [4]. Замещение кобальта цинком в  $\text{Na}(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) приводит к увеличению пористости, электропроводности и термо-ЭДС керамики, результатом чего является значительное увеличение фактора мощности керамики –  $P_{1073} = 1,7 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  и  $P_{1073} = 0,4 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для  $\text{Na}(\text{Co}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{O}_4$  и  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  соответственно [5].

Целью настоящей работы является изучение влияния замещения кобальта никелем на структуру и свойства твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ).

Образцы получали керамическим методом в интервале температур  $1133 - 1203 \text{ К}$  на воздухе в течение  $24 \text{ ч}$  по методике [6]. Исходную шихту готовили из карбоната натрия и оксидов кобальта и никеля (квалификация реагентов не ниже «ч.д.а.»), взятых в молярных

соотношениях  $0,9 : (1-x) : 3x$ . В процессе термообработки образцы теряли часть оксида натрия. Зависимость содержания натрия в керамике  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  от температуры и времени термообработки была изучена в работе [6], в соответствии с результатами которой состав полученной керамики был описан общей формулой  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ). Спеченные образцы шлифовали и обтачивали до придания им формы прямоугольных параллелепипедов.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия),  $\text{CuK}\alpha$  – излучение). Тепловое расширение, электропроводность ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К по методикам [6, 7]. Фактор мощности ( $P$ ) образцов находили по формуле  $P = S^2\sigma$ .

После завершения синтеза получалась плотноспеченная керамика, структура которой соответствовала структуре гексагонального кобальтита натрия ( $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ). Значения кажущейся плотности керамических образцов твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  были несколько ниже значения плотности для незамещенной фазы  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $\rho_{\text{эксп}} = 3,65 \text{ г/см}^3$ ) и изменялись в пределах 3,19 – 3,45  $\text{г/см}^3$ . Это согласуется с литературными данными [4], и вероятно обусловлено повышением пористости керамики при увеличении степени замещения в слоях –  $\text{CoO}_2$ .

Исследования термоэлектрических свойств показали (рисунок), что полученные материалы представляют собой полупроводники  $p$ -типа, значения электропроводности и термо-ЭДС которых линейно возрастали с ростом степени замещения кобальта никелем. Первое ( $\partial\sigma/\partial x > 0$ ) легко объяснить с учетом типа проводимости кобальтитов: гетеровалентное акцепторное замещение ионов  $\text{Co}^{4+}$  на  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к росту концентрации «дырок» – основных носителей заряда в этих фазах (проводниках  $p$ -типа), – что и должно привести к увеличению их проводимости. Второе же ( $\partial S/\partial x > 0$ ) является необычным явлением для типичных полупроводников, хотя подобные результаты уже описаны в литературе. Так, симбатное изменение электропроводности и термо-ЭДС ( $\partial\sigma/\partial x > 0$ ,  $\partial S/\partial x > 0$ ) наблюдали авторы [2] для твердых растворов  $\text{Na}(\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y)_2\text{O}_2$ .

Величина фактора мощности ( $P$ ) керамики  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  возрастала при увеличении температуры (рисунок,  $\nu, \epsilon$ ) и степени замещения кобальта никелем, при этом максимальные значения  $P$  наблюдали для твердого раствора  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$  ( $P_{1100} = 1,27 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ ), что приблизительно в шесть раз выше, чем для незамещенного кобальтита натрия  $\text{Na}_{0,55}\text{CoO}_2$  ( $P_{1100} = 0,20 \text{ мВт}/(\text{м}\cdot\text{К}^2)$ ).

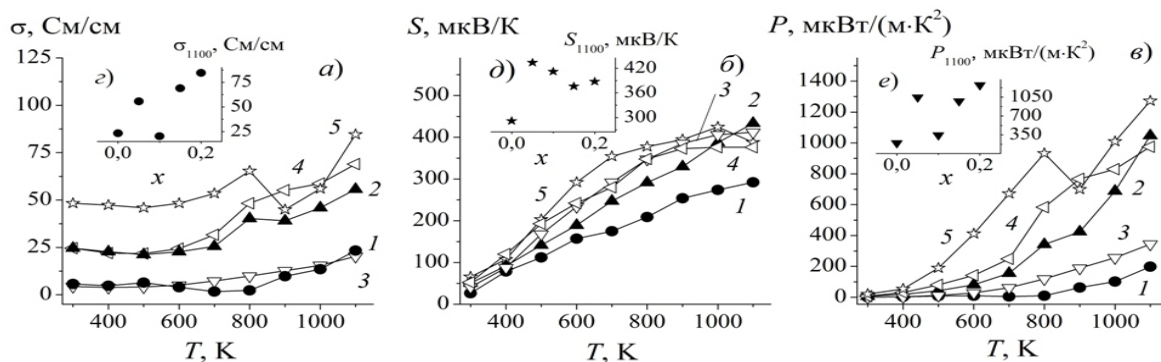


Рисунок – Температурные (а–в) и концентрационные (г–е) зависимости электропроводности  $\sigma$  (а, г), термо-ЭДС  $S$  (б, д) и фактора мощности  $P$  (в, е) твердых растворов  $\text{Na}_{0,55}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$   $x = 0,00$  (1);  $0,10$  (2);  $0,15$  (3);  $0,2$  (4)

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы» (подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», задание 1.02) и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

### Литература

1. Terasaki, I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides: from thermoelectricity to ferromagnetism / I. Terasaki // *Physica B*. – 2006. – Vol. 383. – P. 107–110.88.
2. High-temperature electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / P. Liu [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.
3. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  / K. Park [et al.] // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 407 – P. 213–219.
4. K. Park, Improvement in high-thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  through partial substitution of Ni for Co / K. Park, K. U. Jang // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 1106–1110.
5. K. Park, Enhanced temoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  by adding ZnO / K. Park, J. H. Lee // *Materials Letters* – 2008. – Vol. 62 – P. 2366–2368.
6. Клындюк, А. И. Влияние температуры спекания на свойства керамики  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  / А. И. Клындюк, Н. С. Красуцкая, Е. М. Дятлова, // *Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в.* – 2010. – Вып. XVIII. – С. 9–102.
7. Клындюк, А. И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А. И. Клындюк, Е. А. Чижова, Н. В. Сазанович, Н. С. Красуцкая // *Термоэлектричество*. – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.