



Красуцкая Н.С.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КОБАЛЬТА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Na_{0,9}CoO_2$

Красуцкая Н.С., Клындюк А.И.
(Белорусский государственный технологический
университет, ул. Свердлова 13 а,
Минск, 220006, Беларусь)



Клындюк А.И.

- Синтезирована керамика состава $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb, Bi$), изучены ее структура и микроструктура, термоЭДС, электропроводность, теплопроводность и тепловое расширение. Полученные материалы являются проводниками p -типа с металлическим характером проводимости. Проанализировано влияние природы замещающего кобальт металла на физико-химические и функциональные свойства оксидов $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$. Наибольшими значениями фактора мощности среди исследованных составов характеризуются твердые растворы $Na_{0,9}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}Bi_{0,1}O_2$ и $Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$ – 643, 660 и 918 мкВт/(м²·К²) соответственно при 1100 К, что в 1.4 – 2.0 раза выше, чем для базовой фазы $Na_{0,9}CoO_2$.

Введение

Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 характеризуется высокими значениями термоЭДС и электропроводности и низкой теплопроводностью [1, 2], что дает возможность рассматривать его как перспективную основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков. Одним из методов улучшения термоэлектрических свойств Na_xCoO_2 является частичное замещение входящих в его состав катионов кобальта катионами других металлов, переходных либо непереходных. Так, замещение кобальта медью или цинком в $Na_{0,5}CoO_2$ приводит к повышению электропроводности (σ) и термоЭДС (S) керамики, вследствие чего значения фактора мощности (P) твердых растворов $Na_{0,5}(Co, M)O_2$ ($M = Cu, Zn$) возрастают по сравнению с незамещенной фазой $Na_{0,5}CoO_2$ [3, 4]. Частичное замещение кобальта никелем уменьшает электропроводность керамики $Na_{0,5}(Co, Ni)O_2$, но увеличивает ее термоЭДС и, как следствие, фактор мощности [5]. В работах [6-8], была проделана попытка улучшить термоэлектрические свойства кобальтитов Na_xCoO_2 ($x = 0.75, 0.85$) за счет частичного замещения кобальта серебром. Было найдено, что растворимость Ag_2O в Na_xCoO_2 невелика, вследствие чего образцы состава $Na_xCo_{2-y}Ag_yO_2$ представляют собой микрокомпозиты, матрицей которых выступает твердый раствор $Na_x(Co, Ag)O_2$, а серебро выделяется на межзеренных границах в виде Ag или Ag_2O [6, 7]; функциональные характеристики композитов $Na_xCo_{2-y}Ag_yO_2$ заметно улучшаются по сравнению с незамещенным кобальтитом натрия [7, 8].

Анализ литературных данных показывает, что наиболее часто объектами исследования выступали кобальтиты с невысоким содержанием натрия ($x \approx 0.5$); вместе с тем, согласно результатам [9, 10], термоэлектрические свойства керамики Na_xCoO_2 улучшаются при увеличении содержания в ней натрия, поэтому получение твердых растворов на основе богатых натрием фаз Na_xCoO_2 и исследование их физико-химических и функциональных свойств представляет значительный научный и практический интерес.

В данной работе исследовано влияние природы катионов различных металлов, замещающих катионы кобальта в обогащенном натрием слоистом кобальтите $Na_{0,9}CoO_2$, на

кристаллическую структуру, микроструктуру, тепло- и электрофизические и термоэлектрические свойства твердых растворов $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb$ и Bi).

Экспериментальная часть

Образцы состава $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ получали твердофазным методом из Na_2CO_3 «ч. д. а.», Sc_2O_3 «ос. ч.», TiO_2 «ч. д. а.», Cr_2O_3 «ч. д. а.», Mn_2O_3 «ос. ч.», Fe_2O_3 «ос. ч.», Co_3O_4 «ч.», NiO «ос. ч.», CuO «ч. д. а.», ZnO «ч.», MoO_3 «ч.», WO_3 «ч.», PbO «ч. д. а.», Bi_2O_3 «ч.», взятых в соотношении $Na:Co : M = 1.2:0.9:0.1$ (заложенный избыток Na_2CO_3 в исходной шихте компенсирует потери Na_2O образцами в процессе их термообработки и позволяет получить керамику заданного состава [11]) на воздухе в интервале температур 1133 – 1203 К.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance). Кажущуюся плотность (ρ) образцов находили по их массе и геометрическим размерам. Тепловое расширение, электропроводность (σ) и термоЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300 – 1100 К по методикам, описанным в [10-12]. Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР, α) образцов рассчитывали из линейных участков зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Теплопроводность (λ) керамики изучали на воздухе в интервале температур 298 – 423 К при помощи измерителя теплопроводности ИТ- λ -400. Решеточный ($\lambda_{реш}$) и электронный ($\lambda_{эл}$) вклады в теплопроводность определяли при помощи соотношений

$$\lambda = \lambda_{реш} + \lambda_{эл}, \quad (1)$$

$$\lambda_{эл} = \sigma \cdot L \cdot T, \quad (2)$$

где L – число Лоренца ($L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

Значения фактора мощности (P) и безразмерного показателя термоэлектрической добротности керамики (ZT) рассчитывали по формулам:

$$P = S^2 \cdot \sigma, \quad (3)$$

$$ZT = (P \cdot T) / \lambda. \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

После завершения синтеза твердые растворы $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ были в пределах погрешности РФА однофазными (рис. 1) и имели гексагональную структуру, соответствующую структуре γ - Na_xCoO_2 [13], а параметры их элементарных ячеек изменялись в пределах $a = 0.2813 - 0.2836$ нм, $c = 1.091 - 1.097$ нм, что близко к параметрам незамещенной фазы $Na_{0,9}CoO_2$ ($a = 0.2826$ нм, $c = 1.093$ нм) (таблица). Кажущаяся плотность керамики изменялась в пределах 2.82 – 3.47 г/см³, уменьшаясь при частичном замещении кобальта скандием, марганцем или железом и возрастая во всех остальных случаях, причем наиболее сильно при частичном замещении кобальта никелем или висмутом (таблица). Кристаллиты фаз $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ имели форму пластин, которые широкой стороной были, в основном, ориентированы в перпендикулярном оси прессования направлении (рис. 2), что указывает на частичное текстурирование полученной нами керамики. Как видно из рис. 2, микроструктура твердых растворов $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ зависит от природы замещающего кобальт 3d-металла: размеры кристаллитов увеличиваются при частичном замещении кобальта медью, титаном или

хромом и уменьшаются в остальных случаях, причем наиболее сильно – при замещении кобальта скандием, марганцем или железом.

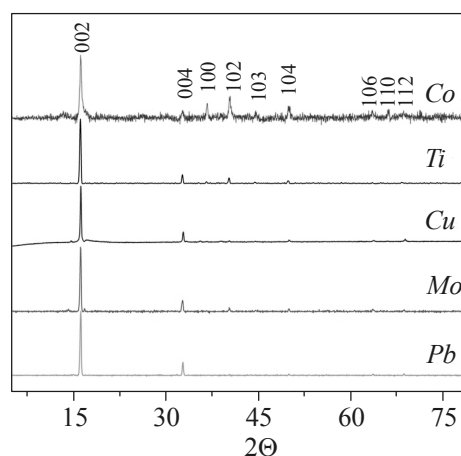


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы ($Cu_{K\alpha}$ -излучение) твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$.

Таблица

Значения параметров (a , c), осевого отношения (c/a) и объема (V) элементарной ячейки, кажущейся плотности (ρ) и среднего линейного коэффициента теплового расширения (α) твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$

M	a , нм	c , нм	c/a	$10^3 \cdot V$, нм ³	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
<i>Sc</i>	0.2828	1.091	3.860	75.61	2.82	14.8
<i>Ti</i>	0.2836	1.096	3.866	76.32	3.05	17.5
<i>Cr</i>	0.2828	1.093	3.867	75.69	3.18	13.7
<i>Mn</i>	0.2813	1.096	3.872	76.12	2.87	16.8
<i>Fe</i>	0.2827	1.096	3.877	75.84	2.94	20.5
<i>Co</i>	0.2826	1.093	3.868	75.60	3.04	13.4
<i>Ni</i>	0.2834	1.091	3.849	75.87	3.46	14.2
<i>Cu</i>	0.2821	1.093	3.876	75.36	3.23	12.5
<i>Zn</i>	0.2826	1.094	3.872	75.71	3.26	13.6
<i>Mo</i>	0.2823	1.096	3.881	75.62	3.22	14.7
<i>W</i>	0.2825	1.097	3.883	75.83	3.20	13.5
<i>Bi</i>	0.2822	1.095	3.880	75.49	3.47	12.5
<i>Pb</i>	0.2824	1.092	3.868	75.47	3.34	12.6

Значения КЛТР твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ изменялись в пределах $(12.5 - 20.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, уменьшаясь при частичном замещении кобальта медью, висмутом или свинцом и возрастая во всех остальных случаях (таблица).

Сопоставляя результаты дилатометрии, денситометрии и электронной микроскопии, можно заключить, что КЛТР керамики возрастает при уменьшении кажущейся плотности образцов и при уменьшении размеров образующих их кристаллитов.

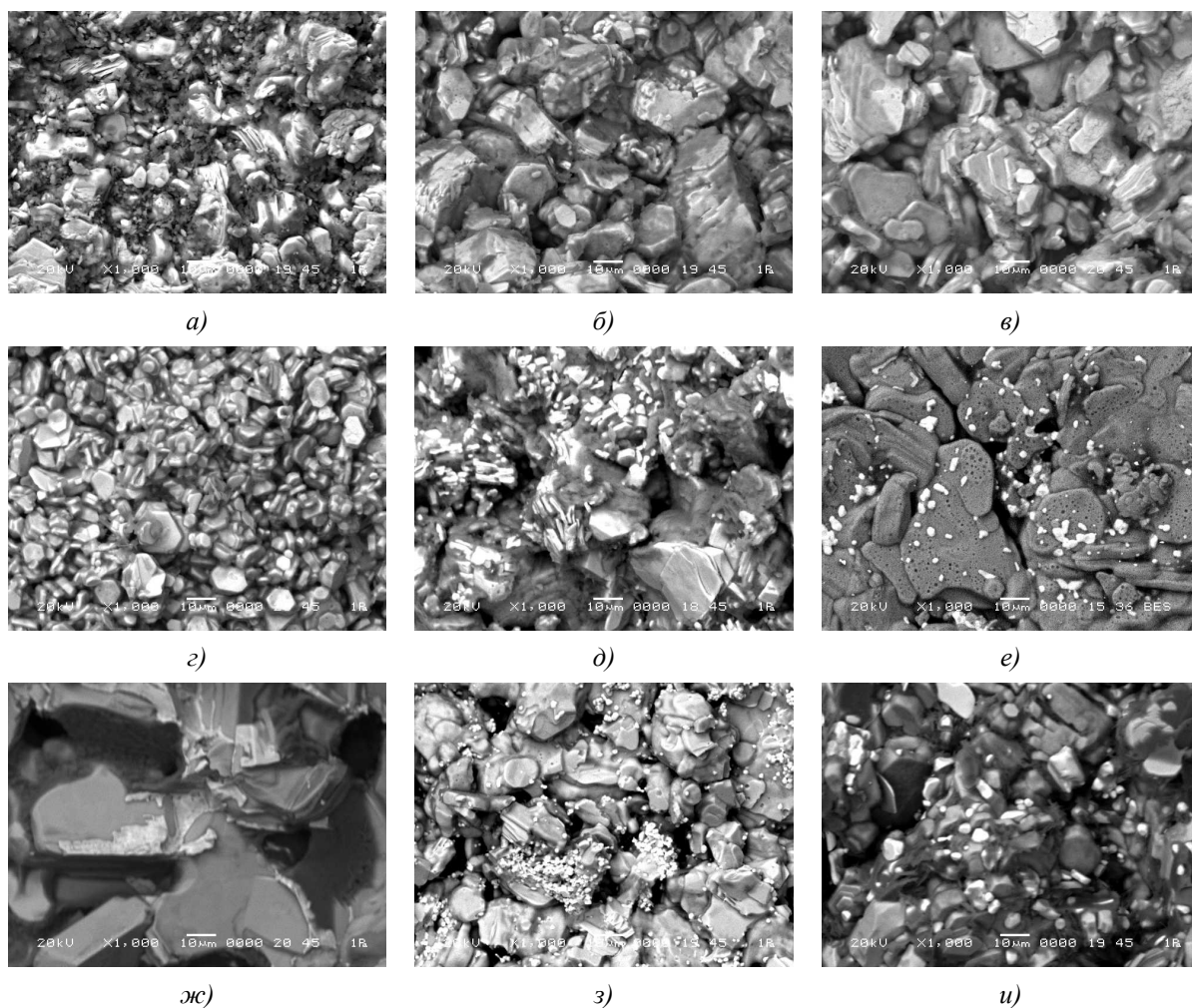


Рис. 2. Электронные микрофотографии сколов керамики $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$:
 $M = Sc$ (а), Ti (б), Cr (в), Mn (г), Fe (д), Co (е), Ni (ж), Cu (з), Zn (и).

Как видно из рис. 3а, проводимость кобальтита $Na_{0,9}CoO_2$ и твердых растворов на его основе носит металлический характер ($d\sigma/dT < 0$), при этом величина электропроводности керамики уменьшается при увеличении степени окисления замещающего кобальт металла M ($\sigma(Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2) > \sigma(Na_{0,9}CoO_2) > \sigma(Na_{0,9}Co_{0,9}Pb_{0,1}O_2)$) (таблица), что хорошо согласуется с результатами [3, 4] и объясняется уменьшением концентрации основных носителей (“дырок”) при увеличении средней степени окисления катионов в проводящих – $(Co, M)O_2$ – слоях кристаллической структуры фаз $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$.

ТермоЭДС твердых растворов $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ возрастала с ростом температуры и, в основном, увеличивалась с ростом степени окисления замещающего кобальт металла M (рис. 3 б), что характерно для обычных проводников, для которых увеличение концентрации основных носителей приводит к уменьшению термоЭДС. Вместе с тем, термоЭДС твердых растворов $Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}CoO_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}W_{0,1}O_2$ и некоторых других была значительно выше, чем для незамещенной фазы $Na_{0,9}CoO_2$, что нельзя объяснить в рамках квазихимического подхода.

Электронная подсистема слоистых кобальтитов сильно коррелирована, и их термоЭДС обычно описывают при помощи уравнения Хейкеса:

$$S = \frac{k}{e} \ln \left[\frac{g_3 \cdot [Co^{3+}]}{g_4 \cdot [Co^{4+}]} \right], \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; g_4 и g_3 – число конфигураций, которым может реализовано состояние катионов Co^{4+} и Co^{3+} соответственно; $[Co^{3+}]$ и $[Co^{4+}]$ – концентрации катионов Co^{3+} и Co^{4+} в проводящих – CoO_2 – слоях кристаллической структуры Na_xCoO_2 [14].

Таким образом, термоЭДС твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ определяется как соотношением концентраций $[Co^{3+}]/[Co^{4+}]$, которое зависит от степени окисления замещающего катионы кобальта катиона металла M^{z+} , так и соотношением g_4/g_3 , которое зависит от спиновых состояний катионов кобальта Co^{3+} , Co^{4+} и металла-заместителя M^{z+} .

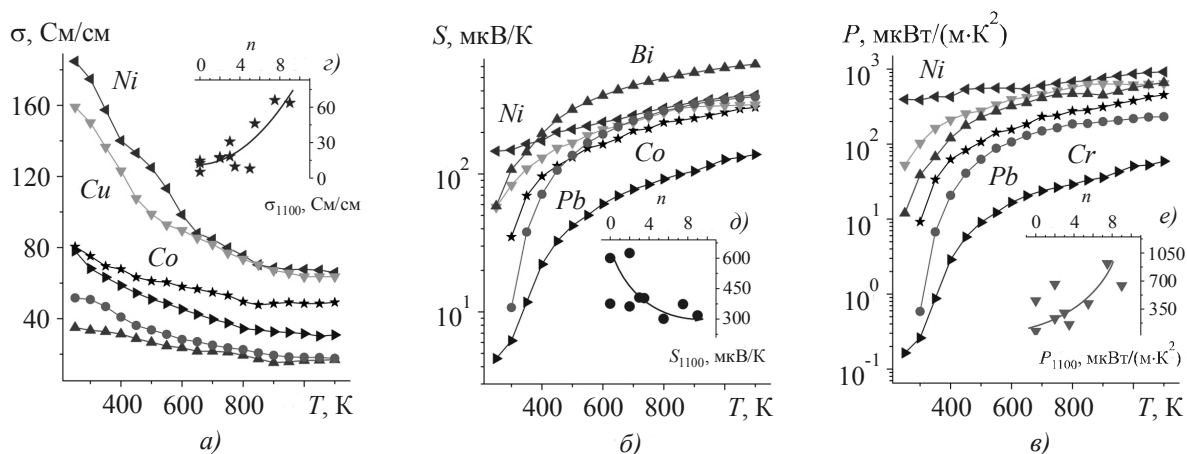


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), термоЭДС (S) (б) и фактора мощности (P) (в) спечённой керамики $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$. На врезках приведены зависимости электропроводности (σ_{1100}) (з), термоЭДС (S_{1100}) (д) и фактора мощности (P_{1100}) (е) твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ от числа электронов (n) на внешней электронной оболочке катиона металла, замещающего катионы кобальта в фазе $Na_{0.9}CoO_2$.

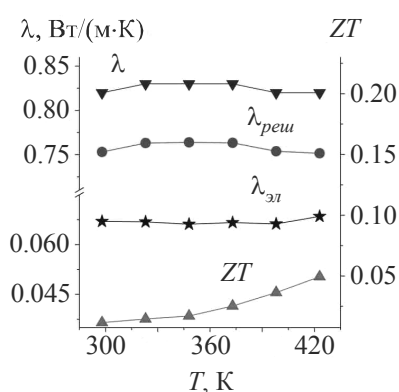


Рис. 4. Температурные зависимости общей теплопроводности (λ), решеточного ($\lambda_{реш}$) и электронного вклада в нее ($\lambda_{эл}$), а также безразмерного параметра термоэлектрической добротности (ZT) для кобальтита $Na_{0.9}CoO_2$.

Как видно из рис. 3 з, д, электропроводность оксидов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ возрастает, а термоЭДС – уменьшается с ростом числа электронов на внешней оболочке замещающего катионы кобальта катиона металла M^{z+} . Полученные нами результаты позволяют заключить, что электротранспортные свойства твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ определяются как зарядовым, так и спиновым состояниями катионов в проводящих – $(Co, M)O_2$ – слоях их структуры, что согласуется с выводами, сделанными авторами [14] при анализе термоЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 .

Значения фактора мощности керамики $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ возросли при увеличении температуры и, в целом, при увеличении числа электронов на внешней оболочке замещающего катионы кобальта катиона металла M^{z+} . (рис. 3 в, е), достигая наибольших значений для твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}Bi_{0.1}O_2$ и

$Na_{0.9}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_2$ – 918, 660 и 643 мкВт/(м·К²) соответственно при 1100 К, что в 1.4 – 2.0 раза выше, чем для базового кобальтита натрия и обусловлено, в основном, высокими значениями термоЭДС этих образцов.

Теплопроводность кобальтита $Na_{0.9}CoO_2$ практически не зависела от температуры (в пределах погрешности эксперимента) и в исследованном интервале температур составляла около 0.82 Вт/(м·К); электронная составляющая теплопроводности была невелика ($\lambda_{эл} \approx 0.08\lambda$) и незначительно увеличивалась с ростом температуры. Как следует из результатов эксперимента, большая часть тепла в кобальтите $Na_{0.9}CoO_2$ переносится за счет колебаний решетки (фононов) ($\lambda_{реш} \approx 0.91\lambda$) (рис. 4).

Величина безразмерного показателя добротности фазы $Na_{0.9}CoO_2$ при увеличении температуры возрастала, достигая при 420 К величины 0.05 (рис. 4)

Учитывая результаты [10, 15], можно предположить, что теплопроводность твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ при 1100 К не превышает 1 Вт/(м·К). Оценочные значения показателя термоэлектрической добротности твердых растворов $Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}Bi_{0.1}O_2$ и $Na_{0.9}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_2$, рассчитанные с учетом этого предположения, при 1100 К 1.01, 0.726 и 0.707 соответственно, что позволяет рассматривать эти оксиды как возможные материалы *p*-ветвей термоэлектрических модулей, функционирующих при высоких температурах.

Выводы

Твердофазным методом получена оксидная керамика состава $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb$ и Bi), изучены ее кристаллическая структура и микроструктура, тепло- и электрофизические и термоэлектрические свойства. Образцы $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ являются проводниками *p*-типа с металлическим характером проводимости. Обсуждено влияние природы катиона металла, замещающего катионы кобальта в фазе $Na_{0.9}Co_{0.9}O_2$ на физико-химические и функциональные характеристики образующихся при этом твердых растворов. Наибольшими значениями фактора мощности характеризуются оксиды $Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}Bi_{0.1}O_2$ и $Na_{0.9}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_2$ – 918, 660 и 643 мкВт/(м·К²) соответственно при 1100 К, что позволяет рассматривать эти материалы как основу для разработки новых высокотемпературных термоэлектриков.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Кононовичу В.М. за запись порошковых дифрактограмм, Лугину В.Г. за проведение электронномикроскопических исследований и Евсеевой Л.Е. за исследование теплопроводности образцов. Работа выполнена в рамках ГПНИ «Функциональные и машиностроительные материалы и технологии, наноматериалы и нанотехнологии в современной технике», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 1.02) и при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х12М-039).

Литература

1. Oxide Thermoelectrics, Research Signpost (ed. by Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama) (Trivandrum, India, 2002), p. 255.
2. I. Terasaki, Novel Physics and Functions in the Layered Cobalt Oxides from Thermoelectricity to Ferromagnetism, *Phys. B.* 383, 107 – 110(2006).
3. K. Park, K.U. Jang, H.-C. Kwon, J.-C. Kim and W.-S. Cho, Influence of Partial Substitution of *Cu* for *Co* on the Thermoelectric Properties of $NaCo_2O_4$, *J. Alloys & Comp.* 419, 213 – 219 (2006).
4. K. Park, J.H. Lee, Enhanced Thermoelectric Properties of $NaCo_2O_4$ by Adding *Zn*, *Materials*

Letters 62, 2366 – 2368 (2008).

5. K. Park, K.U. Jang, Improvement in High-Temperature Properties of $NaCo_2O_4$ through Partial Substitution of *Ni* for *Co*, *Materials Letters* 60, 1106 – 1110 (2006).
6. T. Seetawan, V. Amornkitbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno and Sh. Yamanaka, Thermoelectric Power and Electric Resistivity of Ag-Doper $Na_{1,5}Co_2O_4$, *J. Alloys & Comp.* 407, 314 – 317 (2006).
7. Ситаван Т. Термоэлектрические свойства $Na_xCo_2O_4$ с добавками Ag // Термоэлектричество. – 2006. – № 2. – С. 17 – 23.
8. N. Li, Y. Jiang, G. Li, Sh. Jianfeng and D. Yu, Self-Ignition Route to Ag-Doper $Na_{1,7}Co_2O_4$ and its Thermoelectric properties, *J. Alloys & Comp.* 467, 444 – 449 (2009).
9. P. Liu, G. Chen, Y. Cui, H. Zhang, F. Xiao, L. Wang and H. Nakano, High Temperature Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Na_xCoO_2 , *Solid State Ionics* 179, 2308 – 2312 (2008).
10. Влияние состава на свойства слоистого кобальтита Na_xCoO_2 ($0.53 \leq x \leq 0.98$) / Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е.Евсеева [и др.] // Весці НАН Беларусі. – 2012. – № 1. – С. 11 – 15.
11. Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Дятлова Е.М. Влияние температуры спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технол. неорг. веществ. 2010. Вып. XVIII. С. 99.
12. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.В. Сазанович [и др.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.
13. T. Kawata, I. Iguchi, T. Itoh, K. Takahata, T. Nakahata and K. Terasaki, Na-Site Substitution Effects on the Thermoelectric Properties of $NaCo_2O_4$, *Phys. Rev. B* 60(15), 10584 (1999-I).
14. W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, Thermopower in Cobalt Oxides, *Phys. Rev. B.* 62 (11), 6869 – 6872 (2000-I).
15. Красуцкая Н.С., Клындюк А.И., Евсеева Л.Е., Танаева С.А. Синтез, физико-химические и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе $Na_{0,55}CoO_2$ / Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е. Евсеева [и др.] // Весці НАН Беларусі. – 2012. – № 2. – С. 9 – 14.

Поступила в редакцию 12.07.2012.