



Красуцька Н.С.

ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ КОБАЛЬТУ НА МІКРОСТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $Na_{0,9}CoO_2$

Красуцька Н.С., Клиндюк А.І.
(Білоруський державний технологічний
університет, вул. Свердлова, 13 а,
Мінськ, 220006, Білорусь)



Клиндюк А.І.

- Синтезовано кераміку сполуки $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb, Bi$), вивчено її структуру й мікроструктуру, термоЕРС, електропровідність, теплопровідність і теплове розширення. Отримані матеріали є провідниками р-типу з металевим характером провідності. Проаналізовано вплив природи металу, що заміщає кобальт, на фізико-хімічні й функціональні властивості оксидів $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$. Найбільшими значеннями фактора потужності серед досліджених сполук характеризуються тверді розчини $Na_{0,9}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}Bi_{0,1}O_2$ і $Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$ – 643, 660 і 918 мкВт/(м·К²) відповідно за 1100 К, що в 1.4 – 2.0 рази вище, ніж для базової фази $Na_{0,9}CoO_2$.

Вступ

Шаруватий кобальтит натрію Na_xCoO_2 характеризується високими значеннями термоЕРС і електропровідності й низькою теплопровідністю [1, 2], що дає можливість розглядати його як перспективну основу для розробки нових ефективних оксидних термоелектриків. Одним з методів поліпшення термоелектричних властивостей Na_xCoO_2 є часткове заміщення катіонів кобальту, що входять до його складу, катіонами інших металів, перехідних або неперехідних. Скажімо, заміщення кобальту міддю або цинком в $Na_{0,5}CoO_2$ призводить до підвищення електропровідності (σ) і термоЕРС (S) кераміки, внаслідок чого значення фактора потужності (P) твердих розчинів $Na_{0,5}(Co, M)O_2$ ($M = Cu, Zn$) зростають порівнянно з незаміщеною фазою $Na_{0,5}CoO_2$ [3, 4]. Часткове заміщення кобальту нікелем зменшує електропровідність кераміки $Na_{0,5}(Co, Ni)O_2$, але збільшує її термоЕРС і, як наслідок, фактор потужності [5]. У роботах [6-8] була спроба поліпшити термоелектричні властивості кобальтитів Na_xCoO_2 ($x = 0.75, 0.85$) за рахунок часткового заміщення кобальту сріблом. Було виявлено, що розчинність Ag_2O в Na_xCoO_2 невелика, внаслідок чого зразки сполуки $Na_xCo_{2-y}Ag_yO_2$ являють собою мікрокомпозити, матрицею яких виступає твердий розчин $Na_x(Co, Ag)O_2$, а срібло виділяється на міжзеренних границях у вигляді Ag або Ag_2O [6, 7]; функціональні характеристики композитів $Na_xCo_{2-y}Ag_yO_2$ помітно поліпшуються порівняно з незаміщеним кобальтитом натрію [7, 8].

Аналіз літературних даних показує, що найчастіше об'єктами дослідження виступали кобальтити з невисоким вмістом натрію ($x \approx 0.5$); разом з тим, згідно з результатами [9, 10], термоелектричні властивості кераміки Na_xCoO_2 поліпшуються зі збільшенням вмісту в ній натрію, тому одержання твердих розчинів на основі багатих натрієм фаз Na_xCoO_2 і дослідження їх фізико-хімічних і функціональних властивостей являє значний науковий і практичний інтерес.

У пропонованій роботі досліджено вплив природи катіонів різних металів, що заміщають катіони кобальту в збагаченому натрієм шаруватому кобальтиті $Na_{0,9}CoO_2$, на кристалічну структуру, мікроструктуру, тепло- і електрофізичні й термоелектричні властивості твердих розчинів $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb$ і Bi).

Експериментальна частина

Зразки сполуки $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ одержували твердофазним методом з 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.», узятих у співвідношенні $Na:Co:M = 1.2:0.9:0.1$ (закладений надлишок Na_2CO_3 у вихідній шихті компенсує втрати Na_2O зразками в процесі їх термообробки й робить можливим одержати кераміку заданого складу [11]) на повітрі в інтервалі температур 1133 – 1203 К.

Ідентифікацію зразків і визначення параметрів їх кристалічної структури здійснювали за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) (рентгенівський дифрактометр Bruker D8 XRD Advance). Уявну щільність (ρ) зразків знаходили по їх масі й геометричних розмірах. Теплове розширення, електропровідність (σ) і термоЕРС (S) спеченої кераміки досліджували на повітрі в інтервалі температур 300 – 1100 К за методиками, описаними в [10-12]. Коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР, α) зразків розраховували з лінійних ділянок залежностей $\Delta l/l_0 = f(T)$. Теплопровідність (λ) кераміки вивчали на повітрі в інтервалі температур 298 – 423 К за допомогою вимірювача теплопровідності IT- λ -400. Гратковий (λ_{gp}) і електронний (λ_{el}) внески в теплопровідність визначали за допомогою співвідношень

$$\lambda = \lambda_{gp} + \lambda_{el}, \quad (1)$$

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

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

Значення фактора потужності (P) і безрозмірного показника термоелектричної добротності кераміки (ZT) розраховували за формулами

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

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

Результати і їх обговорення

Після завершення синтезу тверді розчини $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ були в межах похибки РФА однофазними (рис. 1) і мали гексагональну структуру, відповідно до структури γ - Na_xCoO_2 [13], а параметри їх елементарних комірок змінювалися в межах $a = 0.2813 - 0.2836$ нм, $c = 1.091 - 1.097$ нм, що близько до параметрів незаміщеної фази $Na_{0.9}CoO_2$ ($a = 0.2826$ нм, $c = 1.093$ нм) (таблиця). Уявна густина кераміки змінювалася в межах 2.82 – 3.47 г/см³, зменшуючись за часткового заміщення кобальту скандієм, марганцем або залізом і зростаючи у всіх інших випадках, причому найсильніше за часткового заміщення кобальту нікелем або вісмутом (таблиця). Кристаліти фаз $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ мали форму пластин, які широкою стороною були в основному, орієнтовані в перпендикулярному напрямку осі пресування (рис. 2), що вказує на часткове текстуровання отриманої нами кераміки. Як видно з рис. 2, мікроструктура твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ залежить від природи заміщаючого кобальту $3d$ -металу: розміри кристалітів збільшуються за часткового заміщення кобальту міддю, титаном або хромом і

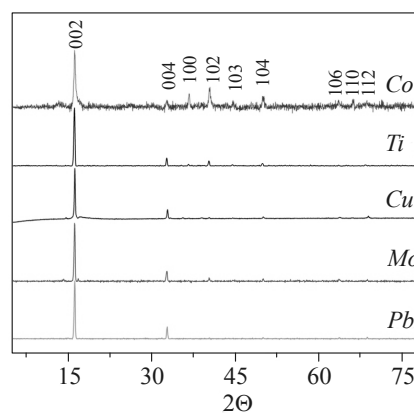


Рис. 1. Порошкові дифрактограми ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання) твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$.

зменшуються в інших випадках, причому найсильніше – за заміщення кобальту скандієм, марганцем або залізом.

Таблиця

Значення параметрів (a , c), осевого відношення (c/a) і об'єму (V) елементарної комірки, уявної густини (ρ) і середнього лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$

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

Значення КЛТР твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ змінювалися в межах $(12.5 - 20.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, зменшуючись за часткового заміщення кобальту міддю, вісмутом або свинцем і зростаючи у всіх інших випадках (таблиця).

Зіставляючи результати дилатометрії, денситометрії й електронної мікроскопії, можна підсумувати, що КЛТР кераміки зростає у випадку зменшення уявної густини зразків і зі зменшенням розмірів утворюючих їх кристалітів.

Як видно з рис. 3 а, провідність кобальтиту $Na_{0.9}CoO_2$ і твердих розчинів на його основі має металевий характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), при цьому величина електропровідності кераміки зменшується зі збільшенням ступеня окиснення заміщаючого кобальтиту металу M ($\sigma(Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2) > \sigma(Na_{0.9}CoO_2) > \sigma(Na_{0.9}Co_{0.9}Pb_{0.1}O_2)$) (таблиця), що добре узгодиться з результатами [3, 4] і пояснюється зменшенням концентрації основних носіїв (“дірок”) зі збільшенням середнього ступеня окиснення катіонів у провідних – $(Co, M)O_2$ – шарах кристалічної структури фаз $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$.

ТермоЕРС твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ зростає з ростом температури і в основному збільшувалася з ростом ступеня окиснення заміщаючого кобальту металу M (рис. 3 б), що характерно для звичайних провідників, для яких збільшення концентрації основних носіїв призводить до зменшення термоЕРС. Разом з тим, термоЕРС твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}CoO_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}W_{0.1}O_2$ і деяких інших була значно вища, ніж для незаміщеної фази $Na_{0.9}CoO_2$, що не можна пояснити в рамках квазіхімічного підходу.

Електронна підсистема шаруватих кобальтитів сильно корельована, і їх термоЕРС звичайно описують за допомогою рівняння Хейкеса

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

де k – постійна Больцмана; e – заряд електрона; g_4 і g_3 – число конфігурацій, яким може реалізуватися стан катіонів Co^{4+} і Co^{3+} відповідно; $[Co^{3+}]$ і $[Co^{4+}]$ – концентрації катіонів Co^{3+} і Co^{4+} у провідних – CoO_2 – шарах кристалічної структури Na_xCoO_2 [14].

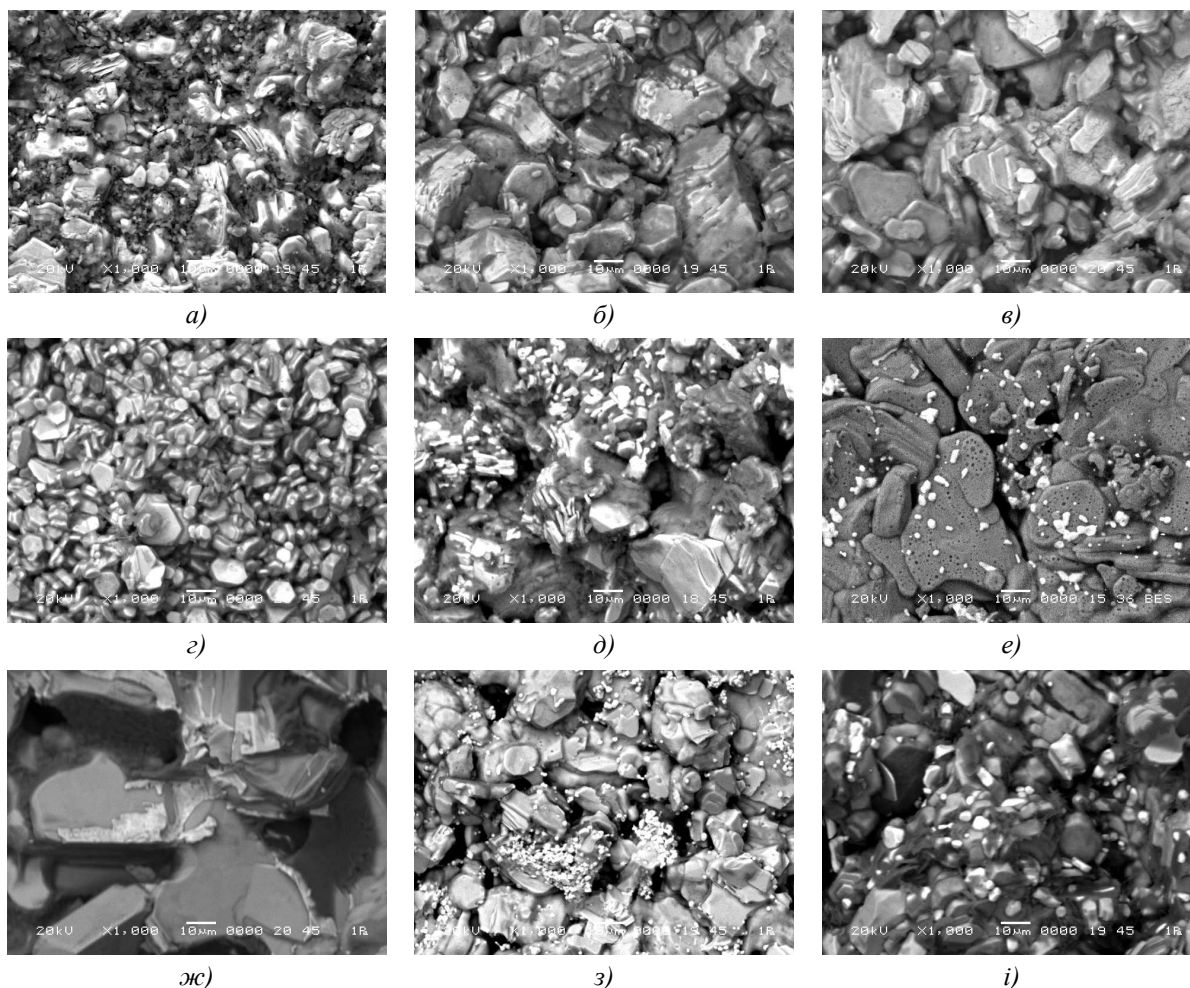


Рис. 2. Електронні мікрофотографії відколів кераміки $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$:
 $M = Sc$ (а), Ti (б), Cr (в), Mn (г), Fe (д), Co (е), Ni (ж), Cu (з), Zn (і).

Таким чином, термоЕРС твердих розчинів $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ визначається як співвідношенням концентрацій $[Co^{3+}]/[Co^{4+}]$, яке залежить від ступеня окиснення, що заміщає катіони кобальту катіонами металу Mz^+ , так і співвідношенням g_4/g_3 , яке залежить від спінових станів катіонів кобальту Co^{3+} , Co^{4+} і металу-замісника Mz^+ .

Як видно з рис. 3 г, д, електропровідність оксидів $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ зростає, а термоЕРС – зменшується із збільшенням числа електронів на зовнішній оболонці кобальту, що заміщає катіони, катіонами металу Mz^+ . Отримані нами результати дають можливість зробити висновок, що електротранспортні властивості твердих розчинів $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ визначаються як зарядовим, так і спіновим станами катіонів у провідних – $(Co, M)O_2$ – шарах їх структури, що узгодиться з висновками, зробленими авторами [14], аналізуючи термоЕРС кобальтитів Na_xCoO_2 .

Значення фактора потужності кераміки $Na_{0,9}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ зростали зі збільшенням температури й у цілому зі збільшенням числа електронів на зовнішній оболонці кобальту, що заміщає катіони, катіонами металу Mz^+ . (рис. 3 в, е), досягаючи найбільших значень для твердих розчинів $Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}Bi_{0,1}O_2$ і $Na_{0,9}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$ – 918, 660 і 643 мкВт/(м·К²)

відповідно за 1100 К, що в 1.4–2.0 рази вище, ніж для базового кобальтита натрію й обумовлене в основному високими значеннями термоЕРС цих зразків.

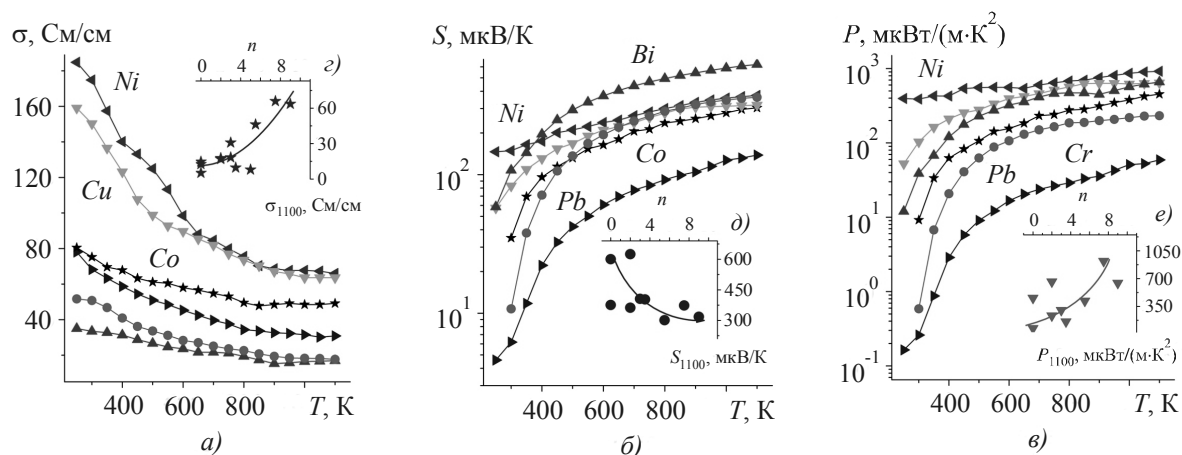


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності (σ) (а), термоЕРС (S) (б) і фактора потужності (P) (в) спеченої кераміки $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$. На вставках наведено залежності електропровідності (σ_{1100}) (з), термоЕРС (S_{1100}) (д) і фактора потужності (P_{1100}) (е) твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ від числа електронів (n) на зовнішній електронній оболонці катіона металу, що заміщає катіони кобальту у фазі $Na_{0.9}CoO_2$.

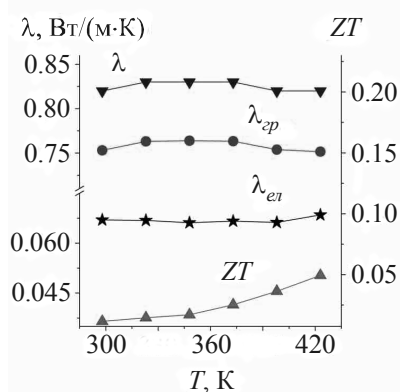


Рис. 4. Температурні залежності загальної теплопровідності (λ), граткового (λ_{gp}) і електронного внеску в неї (λ_{el}), а також безрозмірного параметра термоелектричної добротності (ZT) для кобальтита $Na_{0.9}CoO_2$.

Теплопровідність кобальтита $Na_{0.9}CoO_2$ практично не залежала від температури (у межах похибки експерименту) і в дослідженому інтервалі температур становила близько 0.82 Вт/(м·К); електронна складова теплопровідності була невелика ($\lambda_{el} \approx 0.08\lambda$) і несуттєво збільшувалася із ростом температури. Як випливає із результатів експерименту, більша частина тепла у кобальтиті $Na_{0.9}CoO_2$ переноситься за рахунок коливань ґратки (фононів) ($\lambda_{gp} \approx 0.91\lambda$) (рис. 4).

Величина безрозмірного показника добротності фази $Na_{0.9}CoO_2$ зі збільшенням температури зростала, досягаючи за 420 К величини 0.05 (рис. 4)

Враховуючи результати [10, 15], можна припустити, що теплопровідність твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ за 1100 К не перевищує 1 Вт/(м·К). Оціночні значення показника термоелектричної добротності твердих розчинів $Na_{0.9}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_2$, $Na_{0.9}Co_{0.9}Bi_{0.1}O_2$ і $Na_{0.9}Co_{0.9}Cu_{0.1}O_2$, розраховані з урахуванням цього припущення, за 1100 К 1.01, 0.726 і 0.707 відповідно, що дає можливість розглядати ці оксиди як можливі матеріали p -віток термоелектричних модулів, що функціонують за високих температур.

Висновки

Твердофазним методом отримана оксидна кераміка сполуки $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb$ і Bi), вивчені її кристалічна структура й мікроструктура, тепло- і електрофізичні й термоелектричні властивості. Зразки $Na_{0.9}Co_{0.9}M_{0.1}O_2$ є провідниками p -типу з

металевим характером провідності. Обговорений вплив природи катіона металу, що заміщає катіони кобальту у фазі $Na_{0,9}Co_{0,9}O_2$ на фізико-хімічні й функціональні характеристики твердих розчинів, які утворюються при цьому. Найбільшими значеннями фактора потужності характеризуються оксиди $Na_{0,9}Co_{0,9}Ni_{0,1}O_2$, $Na_{0,9}Co_{0,9}Bi_{0,1}O_2$ і $Na_{0,9}Co_{0,9}Cu_{0,1}O_2$ – 918, 660 і 643 мкВт/(м·К²) відповідно за 1100 К, що дає можливість розглядати ці матеріали як основу для розробки нових високотемпературних термоелектриків.

Подяка. Автори висловлюють подяку Кононовичу В.М. – за запис порошкових дифрактограм, Лугіну В.Г. – за проведення електронномікроскопічних досліджень і Євсєєвій Л.Е. – за дослідження теплопровідності зразків. Робота виконана в рамках ГПНІ «Функціональні й машинобудівні матеріали й технології, наноматеріали й нанотехнології в сучасній техніці», підпрограма «Кристалічні й молекулярні структури» (завдання 1.02) і за підтримки Білоруського республіканського фонду фундаментальних досліджень (грант X12M-039).

Література

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost (ed. by Koumoto K., Terasaki I., Murayama N.). Trivandrum, India. 2002. 255 p.
2. Terasaki I. Novel physics and functions in the layered cobalt oxides from thermoelectricity to ferromagnetism // *Phys. B*. 2006. V. 383. P. 107–110.
3. Park K., Jang K.U., Kwon H.-C., Kim J.-G., Cho W.-S. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$ // *J. Alloys & Comp.* 2006. V. 419. P. 213–219.
4. Park K., Lee J.H. Enhanced thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$ by adding Zn // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 2366–2368.
5. Park K., Jang K.U. Improvement in high-temperature properties of $NaCo_2O_4$ through partial substitution of Ni for Co // *Materials Letters* 2006. V. 60. P. 1106–1110.
6. Seetawan T., Amornkitbamrung V., Burinprakhon T., Maensiri S., Kurosaki K., Muta H., Uno M., Yamanaka Sh. Thermoelectric power and electric resistivity of Ag-dopper $Na_{1,5}Co_2O_4$ // *J. Alloys & Comp.* 2006. V. 407. P. 314–317.
7. Ситаван Т. Термоелектрические свойства $Na_xCo_2O_4$ с добавками Ag // *Термоелектричество*. – 2006. – № 2. – С. 17 – 23.
8. Li N., Jiang Y., Li G., Jianfeng Sh., Yu D. Self-ignition route to Ag-doper $Na_{1,7}Co_2O_4$ and its thermoelectric properties // *J. Alloys & Comp.* 2009. V. 467. P. 444 – 449.
9. Liu P., Chen G., Cui Y., Zhang H., Xiao F., Wang L., Nakano H. High temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. P. 2308–2312.
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. Термоелектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.В. Сазанович [и др.] // *Термоелектричество*. – 2009. – № 3. – С. 76 – 84.
13. Kawata T., Iguchi I., Itoh T., Takahata K., Nakahata T., Terasaki K. Na-site substitution effects on the thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$ // *Phys. Rev. B*. 1999–I. V. 60. N. 15. P. 10584.
14. Koshibae W., Tsutsui K., Maekawa S. Thermopower in cobalt oxides // *Phys. Rev. B*. 2000 – I. V. 62. No 11. P. 6869 – 6872.
15. Синтез, физико-химические и термоелектрические 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.

Надійшла до редакції 12.07.2012.