

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Слоистые кобальтиты натрия известны довольно давно, однако значительный интерес к ним начал проявляться с 1997 г., после открытия И. Тerasаки с сотрудниками высокой термоэлектрической производительности у монокристаллов NaCo_2O_4 . К настоящему времени синтезирован широкий ряд сложных оксидов этого класса, основными представителями которых являются слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2), кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$), висмута-кальция (стронция, бария) ($\text{Bi}_2\text{Me}_2\text{Co}_x\text{O}_y$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba) и их различные производные. Объединяющим элементом структуры этих фаз являются слои $[\text{CoO}_2]$ (стр. тип CdI_2), разделенные слоями Na , $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (стр. тип NaCl) и $[\text{BiMeO}_2]_2$ (стр. тип NaCl) соответственно.

Слоистые кобальтиты характеризуются высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S), низкой теплопроводностью (λ) и устойчивостью на воздухе при повышенных температурах, и поэтому рассматриваются как в качестве перспективной основы для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов (ТЭГ).

Функциональные характеристики керамических образцов слоистых кобальтитов уступают таковым для монокристаллов, но могут быть улучшены путем допирования их оксидами различных металлов, модифицирования микро- и наночастицами оксидов металлов, полупроводников, металлов, использованием растворных методов синтеза, а также специальных методик

спекания (плазменно-искровое спекание, горячее прессование, двухстадийное спекание и др.), позволяющих получить низкопористую текстурированную керамику.

В докладе рассмотрены особенности кристаллической структуры слоистых кобальтитов, фазовые равновесия и фазовые превращения в квазибинарных и квазитройных системах, в которых образуются эти фазы, их электротранспорные, магнитные, термические, термомеханические, термоэлектрические и иные функциональные свойства. Обсуждено влияние замещения катионов в различных позициях структуры слоистых кобальтитов различных типов на параметры их кристаллической структуры, зарядовое и спиновое состояния ионов кобальта в их составе, физико-химические свойства и функциональные характеристики этих сложных оксидов.

Сравнительно охарактеризованы различные методики синтеза и спекания термоэлектрической керамики на базе слоистых кобальтитов, позволяющие получать текстурированную керамику с пониженной пористостью и повышенными значениями фактора мощности ($P = S^2 \cdot \sigma$) и параметра термоэлектрической добротности ($ZT = P \cdot T / \lambda$).

Показано, что эффективным способом улучшения термоэлектрических свойств керамики является создание в ней фазовой неоднородности, а направленное регулирование состава керамики в совокупности с должным образом подобранными методиками синтеза и спекания позволяет получить материалы, характеризующиеся высокой термоэлектрической производительностью ($ZT > 1$) и пригодные для непосредственного использования при конверсии высокопотенциального тепла в электроэнергию.

Обсуждена возможность применения слоистых кобальтитов не только в качестве высокотемпературных термоэлектриков; так, производные слоистого кобальтита натрия (Na_xCoO_2) могут быть использованы в качестве катодных материалов натрий-ионных аккумуляторов (НИА), а материалы на основе слоистого кобальтита кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) – в качестве катодных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В докладе использованы литературные данные, а также результаты, полученные автором лично либо при его непосредственном участии.