

На правах рукописи



СЕМЕНОВА Анна Сергеевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ

$A\text{CoO}_2$ ($A=\text{Li}, \text{Li}_x\text{Na}_y$)

02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Келлерман Дина Георгиевна
ФГБУН Институт химии
твердого тела Уральского
отделения РАН

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Базуев Геннадий Васильевич
ФГБУН Институт химии
твердого тела Уральского
отделения РАН

доктор химических наук, профессор
Анимица Ирина Евгеньевна
Институт естественных наук,
химический департамент ФГАОУ
ВПО Уральский федеральный
университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный университет СПбГУ

Защита состоится « 28 » октября 2013 г. в 12⁰⁰ на заседании
диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского
отделения РАН
по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в Федеральном государственном
бюджетном учреждении Российской академии наук Центральной научной
библиотеке Уральского отделения РАН

Автореферат разослан « » сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Т.В. Дьячкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие альтернативных способов преобразования энергии требует поиска новых материалов, необходимых для практической реализации этих способов. Так, большие успехи, достигнутые в создании химических источников тока (аккумуляторов, топливных элементов и т.д.), связаны в первую очередь именно с совершенствованием материалов, используемых в качестве катодов, анодов, электролитов и мембран. Еще больше роль материаловедческой составляющей при прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую. Основная проблема, препятствующая развитию этой перспективной области энергетики, состоит в том, что к материалам для термоэлектрических устройств предъявляется ряд очень жестких, а часто и взаимоисключающих требований. В частности, термоэлектрики должны сочетать высокую электропроводность с низкой теплопроводностью. Поскольку эти характеристики определяются концентрацией и подвижностью носителей тока, в большинстве случаев улучшение одной из них ведет к ухудшению другой. В силу этого круг материалов, которые могли бы претендовать на использование в качестве термоэлектриков, очень узок. Однако существуют соединения, перспективные для применения, как в качестве катодов, так и термоэлектриков. Это кобальтиты щелочных металлов $A\text{CoO}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Так, кобальтит лития LiCoO_2 , широко используется как катод в химических источниках тока, а у кобальтита Na_xCoO_2 обнаружены исключительные термоэлектрические свойства [1]. Переменная валентность ионов кобальта и наличие чередующихся слоев щелочного и переходного элементов в структурах рассматриваемых соединениях, способствуют не только возможности обратимой деинтеркаляции-интеркаляции ионов щелочного металла, необходимой для катодного материала, но и особым электронным характеристикам, создающим условия для сосуществования высоких значений термо-эдс с хорошей проводимостью.

Одним из перспективных направлений поиска термоэлектрических материалов среди слоистых кобальтитов является конструирование более сложных составов, в частности, содержащих два щелочных (щелочноземельных) элемента одновременно. Это позволяет в широких пределах варьировать свойства объектов, добиваясь высоких функциональных характеристик. Решение этой задачи является предметом диссертационного исследования.

Кроме практической значимости сложных кобальтитов щелочных металлов, причиной повышенного внимания к этим соединениям является разнообразие наблюдаемых в них явлений сверхпроводимости [2], переход полупроводник-металл [3,4] и др.

Всестороннее исследование слоистых кобальтитов $A\text{CoO}_2$ ($A=\text{Li}, \text{Li}_x\text{Na}_y$) необходимо как для получения материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками, так и для решения задач химии твердого тела, состоящих в установлении взаимосвязи между составом, структурой и свойствами материалов.

Тематика исследований находится в соответствии с «Программой научных исследований государственных академий наук на 2002-2007, 2007-2012 годы»

Актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в координационные планы Российской Академии наук в рамках тем: Гос. рег. 01.200.1 16041, 2001-2003 гг.; Гос. рег. № 01.0.40 0 02314, 2004-2006 гг.; Гос. рег. 01.2.007 05196, 2007-2009 гг.; Гос. рег. № И100512134941, 2007-2009гг.; Гос. рег. № И100405142249, 2010-2012 гг., Гос. рег. №1201364487, 2013-2015гг..

Кроме того, об актуальности проводимых исследований свидетельствует неоднократная поддержка работы Российским фондом фундаментальных исследований: №05-03-32355-а “Роль структурной, магнитной и электронной микронеоднородности фаз $\text{Li} - \text{Co} (\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}) - \text{O}$ в формировании физико-

химических и функциональных свойств”; №10-03-00203-а “ Разработка новых термоэлектрических материалов на основе сложных оксидных соединений, содержащих слои щелочных металлов”; №12-03-31239 мол_а “Новые термоэлектрические материалы в системе Li - Na - Co - O: синтез, структура, функциональные свойства” под руководством автора, а также президиумом УрО РАН «Синтез и исследование сложных оксидных соединений $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$, являющихся перспективными термоэлектрическими материалами» № 6-10С (для молодых ученых). Работа была отмечена стипендией губернатора Свердловской области в 2010 г.

Цель работы. Установление закономерностей образования метастабильных слоистых кобальтитов; определение влияния состава и структуры на магнитные, электрические и термические свойства фаз системы ACoO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Li}_x\text{Na}_y$).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез кобальтитов лития и натрия с различной дефектностью и упорядоченного двойного кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$.
2. Рассмотрение процессов образования, термического разложения и структурных особенностей метастабильных кобальтитов A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Li}_x\text{Na}_y$).
3. Исследование синтезированных фаз с помощью методов магнитной восприимчивости, РФА, КР-, ЯМР-, ЭПР- спектроскопии, электронной микроскопии.
4. Изучение электрических характеристик метастабильных кобальтитов A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Li}_x\text{Na}_y$).
5. Исследование возможности модификации свойств двойного литий-натриевого кобальтита путем легирования и термической обработки.

Научная новизна.

- Впервые описаны процессы, происходящие при образовании и термическом разложении упорядоченного двойного кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$.

- Обнаружено, что кислородная нестехиометрия является необходимым условием образования упорядоченного двойного кобальтита.

- На основании сопоставления спектров комбинационного рассеяния двойного кобальтита со спектрами кобальтитов лития и натрия сделан вывод о слабой связи отдельных блоков в структуре упорядоченной фазы.

- Показана возможность введения щелочноземельного элемента (Ca) в структуру двойного кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$.

- Обнаружено, что локальное искажение кристаллической структуры, обусловленное введением Ca, приводит к образованию обменно-связанных кластеров.

- Показана возможность модификации свойств двойного литий-натриевого кобальтита путем легирования и термической обработки.

Практическая ценность. Показано, что в результате термической обработки двойного кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ при низких температурах происходит образование композита, обладающего высокими термоэлектрическими характеристиками. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации функциональных свойств исследованных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Результаты работ по синтезу кобальтитов, в том числе и в нанокристаллическом состоянии.

- Корреляция между составом, структурой и свойствами дефектных кобальтитов лития и натрия.

- Условия образования упорядоченного двойного кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$.

- Особенности термического разложения метастабильных кобальтитов ACoO_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Li}_x\text{Na}_y$).

- Результаты исследования структурных и магнитных свойств кобальтитов лития и натрия с помощью методов магнитной восприимчивости, РФА, КР-, ЯМР-, ЭПР- спектроскопии, электронной микроскопии.
- Модификация двойного литий-натриевого кобальтита путем легирования и термической обработки с целью улучшения электрических характеристик.

Личный вклад автора. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных по теме диссертации и определены основные задачи работы. Синтезированы кобальтиты щелочных металлов, в том числе в метастабильной форме, определены условия существования фаз, изучена их структура; исследована термическая устойчивость дефектных кобальтитов лития, а также двойного литий-натриевого кобальтита; проведены измерения и анализ магнитной восприимчивости кобальтитов в системе Li-Na-Co-O. Автор участвовал в обсуждении и интерпретации результатов экспериментов, проведенных соавторами опубликованных работ. Опубликованные статьи написаны автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на Всероссийской научной конференции «Под знаком сигма» (Омск, 2003); Четвертой международной конференции по химии неорганических материалов (Антверпен, Бельгия, 2004 г.); Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы". (Екатеринбург. 2004 г., 2008 г., 2012 г.); Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005 г., 2010 г.); международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0" (Сочи-Лазаревское, 2005 г.); XVI Международной конференции по химической термодинамике (Суздаль, 2007г.); VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и

современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008 г.); Первом российско-германском семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2008 г.); 216 собрании электрохимического общества «216th ECS Meeting» (Вена, 2009 г.); Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2012 г., 2013 г.); Международном весеннем собрании Европейского общества исследования материалов «E-MRS 2013 Spring Meeting» (Страсбург, 2013 г.) и других конференциях, симпозиумах и школах.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 43 печатных работы, из них 16 статей, 27 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения с выводами и списка литературы. Материал изложен на 175 страницах, включает 95 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 182 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объекты исследований, сформулирована цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе описаны особенности структуры кобальтитов щелочных металлов, проанализированы описанные в литературе методы синтеза. Систематизированы известные данные о функциональных свойствах кобальтитов в системе Li-Na-Co-O, рассмотрены особенности электрических и термоэлектрических свойств кобальтитов.

Во второй главе подробно описаны методы получения кобальтитов лития, натрия, двойного литий-натриевого кобальтита, в том числе в наносостоянии, а также получение метастабильных образцов методами мягкой

химии. Использованы классический твердофазный синтез, микроволновой, прекурсорный. Приведены методики получения кобальтитов щелочных металлов.

Фазовый состав синтезируемых образцов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) (STADI-P STOE; Shimadzu XRD 700 $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение), исследование микроструктуры и морфологии образцов происходило на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) модели VEGA\\TESCAN Digital Microscopy Imaging с максимальным увеличением в 6000 раз и на растровом сканирующем микроскопе JEOL JSM-6390 с EDX-приставкой для энерго-дисперсионного анализа. Элементный состав полученных кобальтитов устанавливали методами атомно-эмиссионной спектроскопии (iCAP 6300 Duo, Thermoscientific), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Spectromass 2000). Термическое поведение в системе Li-Na-Co-O исследовано с помощью комплекса для синхронного термического анализа (TG-DTA) SETARAM SETSYS Evolution 1750. Заявленные в работе кобальтиты широко исследованы спектроскопическими методами, такими как ЯМР, ЭПР, ИК- и КР, получены рентгеновские абсорбционные и эмиссионные спектры. Магнитные свойства измерены на вибрационном магнитометре VSM-5T (Cryogenic Ltd.), а также на SQUID-магнитометре. Электропроводность метастабильных деинтеркалированных кобальтитов исследована в температурном интервале 77–300 К методом импедансной спектроскопии (анализатор частотных характеристик Solartron-1260, с перекрытием частотного диапазона от 1 до $1 \cdot 10^6$ Hz).

В третьей главе приведены результаты исследования процессов образования фаз кобальтитов в системе Li-Na-Co-O, структурных особенностей двойного кобальтита, а также результаты электронно-микроскопического исследования $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$. Рассмотрены процессы, происходящие при образовании кобальтитов ACoO_2 (A=Li, Na) и двойного упорядоченного литий-натриевого кобальтита: разделены стадии и сопутствующие им термические и

весовые эффекты. Многочисленные и трудно контролируемые химические процессы (рисунок 1), происходящие при синтезе двойного кобальтита из смеси карбонатов и Co_3O_4 , затрудняют получение однофазного продукта, поэтому было рассмотрено термическое поведение смеси заранее синтезированных кобальтитов LiCoO_2 и $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, взятых в соотношении, необходимом для получения $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ (рисунок 2).

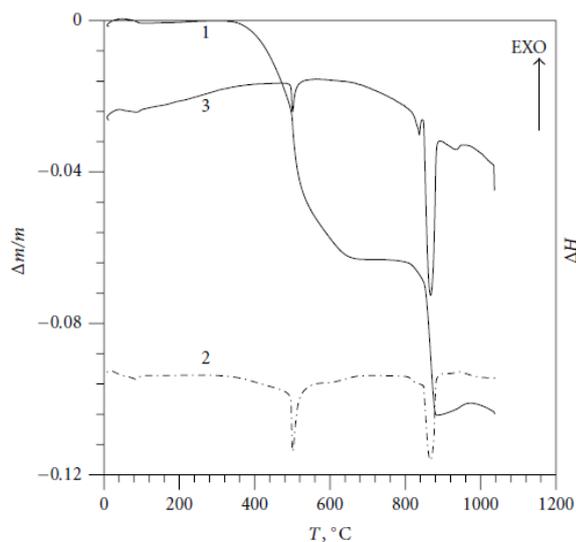


Рисунок 1 - Термограмма образования $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ из смеси Na_2CO_3 и Li_2CO_3 и Co_3O_4 :1-TG, 2 – DTG, 3 – DTA

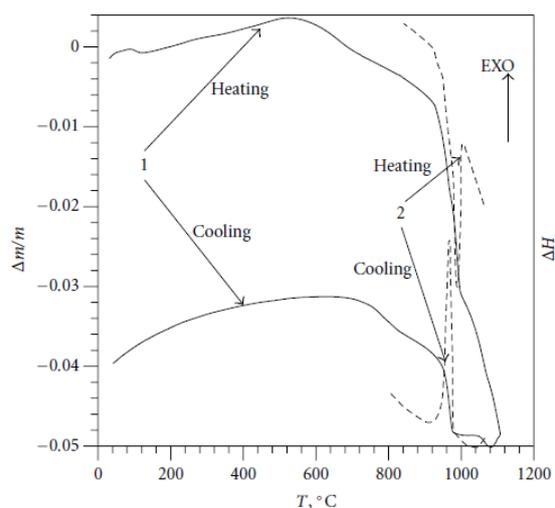


Рисунок 2 - Термограмма образования $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ из смеси $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ и LiCoO_2 :1-TG, 2 – DTA

Установлено, что образование упорядоченного двойного кобальтита происходит при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$. Сделан вывод о том, что потеря кислорода, зафиксированная при образовании фазы, является необходимым условием упорядочения ионов щелочных металлов в чередующихся слоях гексагональной структуры (*пр.гр.* $R\bar{6}3m\bar{m}c$). Показано, что фаза $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ стабильна в температурном интервале $950 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и распадается на простые кобальтиты при медленном охлаждении, данный факт подтверждается результатами рентгенофазового анализа, проведенного *in situ*. Разработана методика синтеза двойного кобальтита, позволяющая получить однофазный продукт состава $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$, состоящая в отжиге при $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке кислорода и последующей закалке.

Методами высокотемпературной и электронной микроскопии показано, что образование двойного литий-натриевого кобальтита происходит с участием жидкой фазы. Эндотермический эффект при $T \approx 1000^\circ\text{C}$ (рисунок 2, кривая 2) указывает на то, что при этой температуре возможно образование эвтектической смеси. Появление жидкой фазы интенсифицирует процесс образования упорядоченной фазы двойного кобальтита. Экзоэффект при 940°C является следствием кристаллизации эвтектики. Аналогичные эффекты рассмотрены в работе [5] для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$.

Проведено кристаллохимическое моделирование упорядоченных структур двойного кобальтита с соотношением щелочных элементов, отличающимся от 1:1. Высказано предположение о том, что формирование других длиннопериодных структур возможно при условии существования дефектов упаковки.

Для двойного литий-натриевого кобальтита впервые получены спектры комбинационного рассеяния света (рисунок 3).

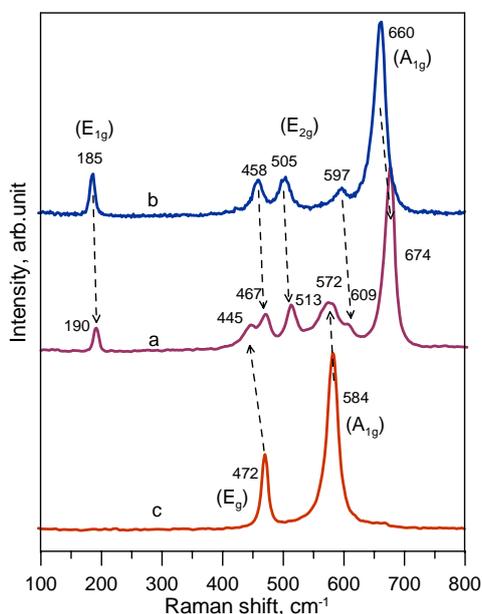


Рисунок 3 - КР-спектры $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ (a), $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ (b) и LiCoO_2 (c)

На основании сопоставления рамановских спектров $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ со спектрами кобальтитов лития и натрия сделан вывод о слабой связи отдельных блоков в структуре длиннопериодной упорядоченной фазы.

Впервые проведено электронно-дифракционное и электронно-микроскопическое исследование двойного литий-натриевого кобальтита (рисунок 4).

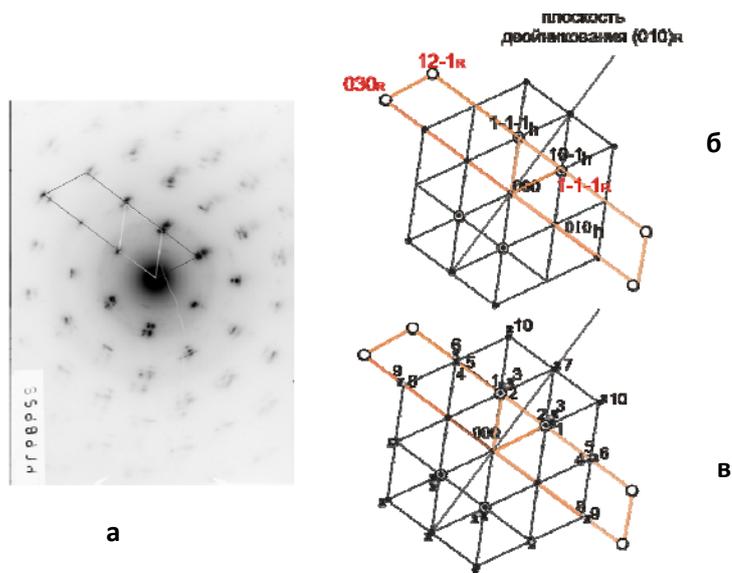


Рисунок 4 - Электронно-дифракционная картина с кристаллического агрегата фазы $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$ после ультразвукового диспергирования (а) и ее схемы (б,в). На дифракционной картине нанесены элементарные ячейки сечений $(101)^*$ обратной решетки NaCoO_2 (белым цветом) и LiCoO_2 (черным цветом). На схеме (б) проиндексированы сечения $(101)^*$ обеих фаз и $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$, на схеме (в) цифрами и символами обозначены рефлексы этих фаз, принадлежащие другим Лауэ-зонам. Обозначения: ● - рефлексы NaCoO_2 сечения $(101)^*$; ○ - рефлексы LiCoO_2 $(101)^*$; ⊙, ⊘ - рефлексы NaCoO_2 и LiCoO_2 не принадлежащие сечению $(101)^*$

Подтверждены кристаллохимические характеристики длиннопериодной упорядоченной фазы. Установлено, что при термическом разложении решетки исходной фазы и образующихся при разложении фаз проявляют взаимную ориентированность. Доказано расслаивание кристаллических агрегатов исходной фазы при разложении.

В четвертой главе представлено исследование физико-химических свойств кобальтита лития LiCoO_2 , полученного твердофазным методом синтеза, а также дефектных кобальтитов лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, полученных методами химической деинтеркаляции. Детально исследована магнитная

восприимчивость деинтеркалированных кобальтитов $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0.4$). Показано, что парамагнитное поведение $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($x < 0.1$) определяется низкоспиновыми ионами Co^{4+} , образующимися при извлечении лития из LiCoO_2 . Показано, что магнитная восприимчивость $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($x > 0.3$) при $T \approx 120\text{K}$ скачкообразно увеличивается (рисунок 5).

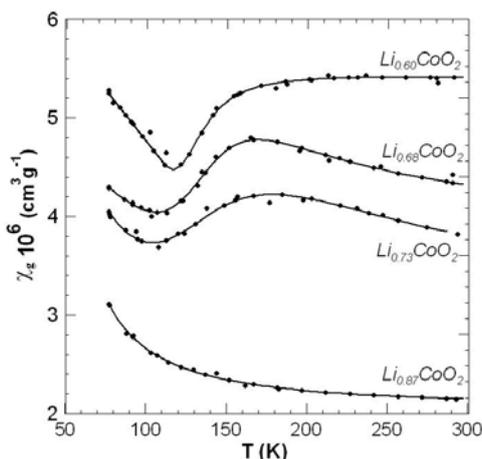


Рисунок 5 - Фрагменты политерм магнитной восприимчивости деинтеркалированных кобальтитов, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($x > 0.3$)

Аналогичный эффект позднее наблюдали авторы [6]. По их мнению, причиной обнаруженного эффекта является переход ионов Co^{4+} в высокоспиновое состояние: $(t_{2g})^5 (e_g)^0 \rightarrow (t_{2g})^3 (e_g)^2$. При таком переходе магнитный момент, приходящийся на парамагнитный центр, увеличивается за счет увеличения числа неспаренных электронов. Однако получили прямые доказательства отсутствия спинового перехода с помощью рентгеновской спектроскопии. Для доказательства отсутствия спинового перехода при 150 К впервые получены Co 2р-спектры поглощения кобальтита $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ при различных температурах (рисунок 6). Идентичность спектров доказывает то, что обнаруженный магнитный эффект не связан с изменением спинового состояния ионов Co^{4+} . На основании совместного рассмотрения данных по магнитной восприимчивости, электропроводности и ЯМР сделан вывод о существовании в кобальтитах лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($x > 0.3$) перехода полупроводник-металл, сопровождающегося скачкообразным изменением магнитной восприимчивости.

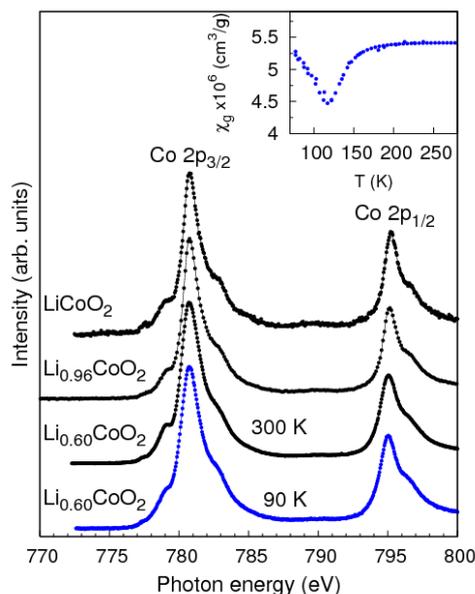


Рисунок 6 - Рентгеновские Co 2p-спектры поглощения кобальтитов $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Спектры образца $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ измерены при температурах 300 К и 90 К. Вставка: температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$

Показано, что необходимым условием перехода в металлическое состояние является усиление диффузии лития.

Методами магнитной восприимчивости, рентгенофазового и термического анализа установлено, что кобальтиты с дефектами в подрешетке щелочного металла термически неустойчивы. Граница устойчивости определяется концентрацией дефектов.

Совместное применение метода магнитной восприимчивости и рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии позволило показать, что процесс зарядовой компенсации при образовании вакансий в подрешетке щелочного металла кобальтита лития осуществляется путем частичного окисления ионов кислорода $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{1-}$. Возникающие при деинтеркаляции лития дефекты представляют собой пары $(\text{Co}^{3+\delta} - \text{O}^{2-\delta})$, которые обуславливают низкие значения магнитных моментов.

В пятой главе представлены результаты исследования физико-химических свойств двойного литий-натриевого кобальтита $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$. Детально исследована магнитная восприимчивость $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ и

деинтеркалированных образцов двойного литий-натриевого кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$. Показано, что парамагнитный характер восприимчивости так же, как и в случае дефектного кобальтита лития, определяется ионами Co^{4+} в низкоспиновом состоянии. Обнаружено усиление металлической составляющей магнитной восприимчивости при увеличении дефектности подрешетки щелочных металлов.

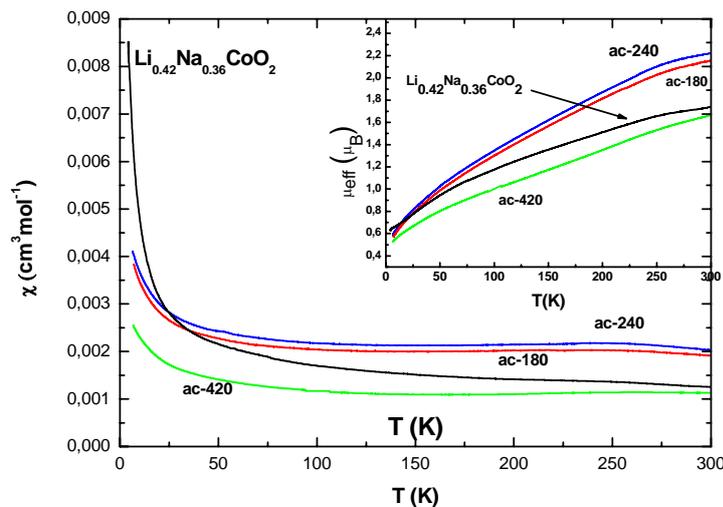


Рисунок 7 - Политермы магнитной восприимчивости деинтеркалированных образцов $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ (время деинтеркаляции – 180 мин., 240 мин., 420 мин). Вставка: температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi \cdot (T - \theta)}$

Впервые получены спектры ядерного магнитного резонанса двойного кобальтита. Разложение спектра Na показывает, что он является суперпозицией двух линий от двух кристаллографически неэквивалентных позиций натрия в слое. Для обеих компонент спектра определены параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ). На основании сопоставления спектров, полученных для различных составов упорядоченного двойного кобальтита, можно сделать вывод о преимущественном образовании вакансий натрия на позициях Na1, а также об уменьшении неоднородности электрических полей в местах локализации атомов натрия. Для анализа искажений электронной плотности

для различных позиций атомов натрия в кристалле проведены расчеты при помощи полно-потенциального метода присоединенных плоских волн.

В широком интервале температур изучены электропроводность и термо-ЭДС двойного литий-натриевого кобальтита (рисунок 8). Показано, что $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ является полупроводником p -типа; уровень значений термо-ЭДС в двойном кобальтите значительно выше, чем для признанного термоэлектрика – кобальтита натрия. Для анализа высоких значений термо-ЭДС использована формула Хейкеса (уравнение 1) [7], где ρ – отношение количества частиц к имеющимся позициям, при расчете учтен фактор спинового вырождения (уравнение 2), где S_3 и S_4 – спины ионов Co^{3+} и Co^{4+} .

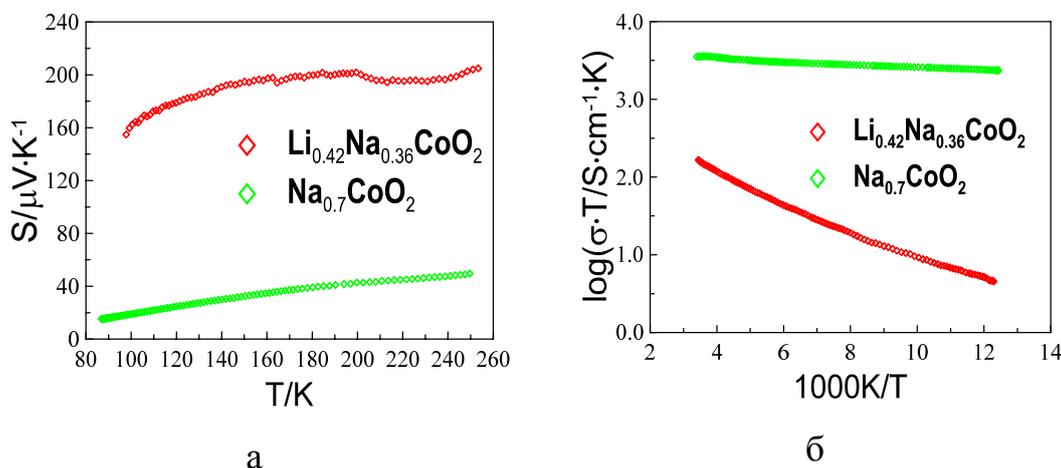


Рисунок 8 - Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а) и проводимости в аррениусовских координатах (б) для двойного кобальтита и кобальтита натрия

$$S_{T \rightarrow \infty} = -(k_B / e) \ln[(1 - \rho) / \rho] \quad (1)$$

$$\beta = (2S_3 + 1) / (2S_4 + 1) \quad (2),$$

Таким образом, для кобальтитов, содержащих дефекты в подрешетке щелочного металла, коэффициент Зеебека определяется следующей формулой:

$$S = -(k_B / e) \ln \left[\frac{1}{\beta} \cdot \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{4+}]} \right] \quad (3).$$

Экспериментальному значению коэффициента Зеебека $190 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ соответствует концентрация $[\text{Co}^{4+}] = 0.18$, что хорошо согласуется с данными магнитной восприимчивости и химического анализа.

Кроме ионов Co^{4+} в кобальтитах в качестве дефектов могут присутствовать ионы двухвалентного кобальта. Магнитными методами показано, что ионы Co^{2+} образуют обменно-связанные кластеры, их поведение описано нами с помощью модели ГДФФ. Показано негативное влияние кластеров на электрические характеристики двойного кобальтита.

Впервые рассмотрены процессы, происходящие при нагревании метастабильного кобальтита $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$. Установлена последовательность фазовых превращений при термическом разложении упорядоченной фазы: $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Na}_y\text{CoO}_2 + \text{LiCoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$. Высокие значения проводимости и коэффициента Зеебека в области температур 300-800К объяснены образованием микронеоднородных областей, изменением стехиометрии исходного двойного кобальтита в процессе термического воздействия.

Предложено использовать начальную стадию термического разложения упорядоченного двойного литий-натриевого кобальтита для получения композита с повышенными термоэлектрическими свойствами. Получен образец, фактор мощности которого имеет значения $20 \text{ mK}^2/\text{m}\cdot\text{K}^2$ (рисунок 9).

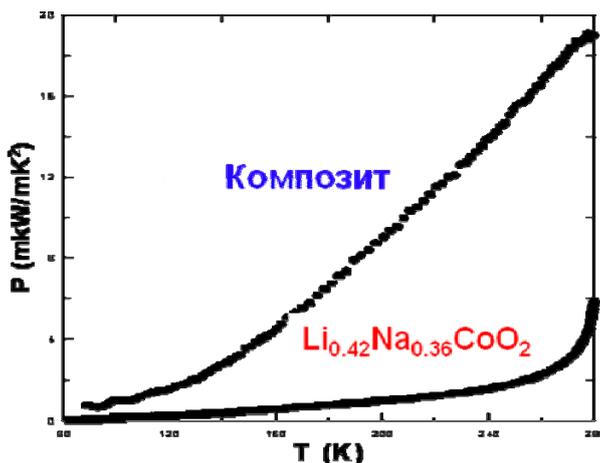


Рисунок 9 - Зависимость фактора мощности (P) двойного кобальтита $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ и композитного материала

ВЫВОДЫ

1. Впервые рассмотрены процессы, происходящие при образовании двойного упорядоченного кобальтита $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$, показано, что образование двойного кобальтита происходит с участием жидкой фазы и сопровождается потерей кислорода, которая является необходимым условием упорядочения ионов щелочных металлов в чередующихся слоях гексагональной структуры (*пр.зр.Рбзттс*).

2. Методами магнитной восприимчивости, рентгенофазового и термического анализа установлено, что кобальтиты с дефектами в подрешетке щелочного металла термически неустойчивы. Граница устойчивости определяется концентрацией дефектов. С помощью электронно-микроскопического исследования доказано, что решетки кобальтитов, образующихся при разложении двойного литий-натриевого кобальтита, проявляют взаимную ориентированность. Обнаружено расслаивание кристаллических агрегатов исходной фазы при разложении.

3. Показано, что парамагнитное поведение дефектных кобальтитов определяется низкоспиновыми ионами Co^{4+} , количество которых зависит от содержания щелочных элементов. Уменьшение концентрации щелочных элементов обуславливает металлическую составляющую восприимчивости. Сделан вывод о существовании в дефектных кобальтитах лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($x > 0.3$) перехода полупроводник-металл.

4. Показано, что двойной литий-натриевый кобальтит $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ является полупроводником р-типа с высоким уровнем значений термо-ЭДС. Одновременное увеличение проводимости и коэффициента Зеебека в области температур 300–800К объяснено образованием микронеоднородных областей и изменением стехиометрии двойного кобальтита. Предложено использовать начальную стадию термического разложения $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ для получения композита с повышенными термоэлектрическими свойствами. Получен образец с фактором мощности $P = 20\text{mkW/m}\cdot\text{K}^2$.

5. Впервые проведено допирование двойного кобальтита. На основании сопоставления результатов исследования магнитной восприимчивости, спектров ЭПР и рентгенофазового анализа сделан вывод о наличии в структуре допированного кальцием двойного кобальтита обменно-связанных кластеров. Показано негативное влияние кластеров на электрические свойства двойного кобальтита.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Terasaki, I.** Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals / I.Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura // *Physical Review B*. – 1997. – V.56. – № 20. – P.12685–12687.

2. **Takada, K.** Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers / K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sakaki // *Nature*. – 2003. – V. 422. – P. 53–55.

3. **Ono, Y.** Crystal Structure, Electric and Magnetic Properties of Layered Cobaltite $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ / Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, T. Kajitani // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 166. – № 1. – P. 177–181.

4. **Terasaki, I.** Layered cobalt oxides as a thermoelectric material / I. Terasaki // *Frontiers in Magnetic Materials*. – 2005. – P. 327-344.

5. **Ivas, T.** Experimental phase diagram determination and thermodynamic assessment of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ system / T. Ivas, A.N. Grundy, E. Povoden, S. Zeljkovic, L.J. Gauckler // *Acta Materialia*. – 2010. – V.58. – P. 4077–4087.

6. **Hertz, J.T.** Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2 / J.T. Hertz, Q. Huang, T. McQueen, T. Klimczuk, J.W.G. Bos, L. Viciu, R.J. Cava // *Physical Review B*. – 2008. – V. 77. – № 7. – P. 075119–075130.

7. **Chaikin, P.M.** Thermopower in the correlated hopping regime / P.M. Chaikin, G. Beni // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V.13. – P. 647–651.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

Статьи:

1. **Семенова, А.С.** Симметричный анализ структуры никелита лития / А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, А.И. Гусев // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2004. – Т. 7. 119/040619. – С. 1269–1275.

2. **Келлерман, Д.Г.** Переход полупроводник-металл в дефектном кобальтите лития / Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 3. – С. 510–518.

3. **Galakhov, V.R.** Electronic structure and x-ray spectra of defective oxides Li_xCoO_2 / V.R. Galakhov, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, S.N. Shamin, E.Z. Kurmaev, K. Kuepper, A.F. Takács, M. Raekers, S. Robin, M. Neumann, G.-N. Gavrila, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, T. Käämbre, J. Nordgren // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – № 4. – P. 045120–045125.

4. **Келлерман, Д.Г.** Исследование фазового перехода в дефектном кобальтите лития методом ЯМР ^7Li / Д.Г. Келлерман, С.П. Габуда, Н.А. Журавлев, А.С. Семенова, Т.А. Денисова, Р.Н. Плетнев // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. – №7. – С.74–76.

5. **Келлерман, Д.Г.** ЯМР ^1H и ^7Li в дефектном кобальтите $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ / Д.Г. Келлерман, С.П. Габуда, Н.А. Журавлев, А.С. Семенова, Т.А. Денисова, Р.Н. Плетнев // ЖСХ. – 2007. – Т. 48. – №3. – С. 507–511.

6. **Semenova, A.S.** Raman spectroscopy study of sodium–lithium cobaltite / A.S. Semenova, D.G. Kellerman, I.V. Baklanova, L.A. Perelyaeva // Chemical Physics Letters. – 2010. – V. 491. – P.169–171.

7. **Месиров, В.В.** Рентгеновские спектры и особенности строения литий-натриевого кобальтита $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ / В.В. Месиров, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман, Л.В. Елохина // ФТТ. – 2011. – Т.53. – № 2. – С. 254–258.

8. **Семенова, А.С.** Определение зарядового состояния ионов переходных металлов, входящих в $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, магнитными методами / А.С. Семенова, М.А. Мелкозерова, Е.В. Заболоцкая, Д.Г. Келлерман, Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т.10. – №3. – С. 122-127.

9. **Келлерман, Д.Г.** ЯМР ^{23}Na в двойном литий-натриевом кобальтите / Д.Г. Келлерман, Н.А. Журавлев, А.С. Семенова, И.Р. Шеин, М.В. Кузнецов // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – №8. – С. 219–221.

10. **Semenova, A.S.** Magnetic properties of Ca-doped $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ / A.S. Semenova, D.G. Kellerman, E.V. Zabolotskaya // Chemical Physics Letters. – 2012. – V.533. – P. 60–64.

11. **Galakhov, V.R.** Electronic structure and magnetic properties of defective and nanostructured LiCoO_2 / V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, L.I. Leont'ev, M. Raekers, M. Neumann // Seventh Israeli-russian bi-national workshop 2008, august 4-11, “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”. Perm. – P. 67–77.

12. **Galakhov, V.R.** X-Ray spectra, nature of doping holes, and nonstoichiometry of $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ / V.R. Galakhov, A.S. Semenova, D.G. Kellerman // MAX-lab Activity Report. – 2009. – P. 216–217.

13. **Semenova, A.S.** Electrical and magnetic properties of the $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ / A.S. Semenova, D.G. Kellerman, A.A. Markov // The Electrochemical Society ECS Transactions. – 2010. – V. 25. – P.155–162.

14. **Галахов, В.Р.** Рентгеновская спектроскопия наноструктурных оксидных материалов / В.Р. Галахов, Б.А. Гижевский, А.С. Семенова, Н.А. Овечкина, А.С. Шкварин, В.П. Пилюгин, Д.Г. Келлерман, Е.А. Козлов // Нанотехнологии: наука и производство. – 2010. – №2. – С. 5–16.

15. **Semenova, A.S.** Studies on Formation and Decomposition of the Layered Cobaltite $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ / A.S. Semenova, R.F. Samigullina, E.V. Shalaeva, N.I.

Kourov, D.G. Kellerman // International Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 2011. – Article ID 649183. – 11 p.

16. **Семенова, А.С.**, Особенности термического разложения метастабильных кобальтитов лития / А.С. Семенова, Д.Г. Келлерман // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48. – №6. – С. 349–353.

Тезисы международных конференций:

1. **Kellerman, D.G.** Magnetic properties of nonstoichiometric LiCoO_2 / D.G. Kellerman, A.S. Semenova, T.A. Denisova, N.A. Zhuravlev, R.N. Pletnev. Forth International Conference on Inorganic Materials. University of Antwerp, Belgium, 19–21. Sept 2004 [P126]. Abstract book, P225.

2. Semenova, A.S. Thermodynamic and electronic properties of the ordered phase $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ / A. S. Semenova, D.G. Kellerman, R.F. Samigullina. First Russian-German Seminar “Thermodynamics and Materials Science”. 2008. Novosibirsk. P.43-44.

3. **Galakhov, V.R.** Hole localization and magnetic properties of defective lithium cobaltites Li_xCoO_2 / D.G. Kellerman, A.S. Semenova, V.R. Galakhov, B.A. Gizhevskii. First Russian-German Seminar “Thermodynamics and Materials Science”. 2008. Novosibirsk. P. 33-34.

4. **Semenova, A.S.** Electrical and magnetic properties of the $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ / A.S. Semenova, D.G. Kellerman, A.A. Markov. The Electrochemical Society ECS Transactions. 2010.

5. **Semenova, A.S.**, $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ as promising thermoelectric material: synthesis, structure, properties / A.S. Semenova, D.G. Kellerman, E.V. Shalaeva, O.V. Merkulov, A.A. Markov. European materials research society E-MRS-2013 SPRING MEETING. 28-30 of May. 2013.