

УДК 54-31+536.413+537.32

А. И. Клындюк, доцент (БГТУ); Н. С. Красуцкая, аспирант (БГТУ); Е. М. Дятлова, доцент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ Na_xCoO_2

Синтезированы керамические образцы слоистого кобальтата натрия (Na_xCoO_2) с различной термической предысторией. Найдено, что увеличение температуры спекания приводит к уменьшению содержания натрия в образцах и к увеличению их кажущейся плотности. Значения кажущейся плотности и микротвердости керамики уменьшаются, а величина коэффициента линейного термического расширения и термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 увеличивается при возрастании содержания в них натрия. Полученные образцы частично текстурированы, что подтверждается данными электронной микроскопии и результатами измерения микротвердости образцов.

The ceramic samples of the layered sodium cobaltate (Na_xCoO_2) with different thermal prehistory had been prepared. It was found that increasing of the sintering temperature lead to the decreasing of the sodium content in the samples and increasing of their apparent density and micro-hardness values. The apparent density and micro-hardness of the ceramic samples studied decreased but the thermo-EMF and linear thermal expansion coefficients increased at increasing of the sodium content in the samples. The obtained samples had been partially oriented that had been proved by the results of electron microscopy and micro-hardness measurements.

Введение. Слоистый кобальтит натрия Na_xCoO_2 представляет интерес как материал для термоэлектрических устройств различного назначения, причем термоэлектрические (и иные) свойства этого оксида сильно зависят от содержания натрия в его структуре. Так, кобальтит $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0,25 < x < 0,33$) является сверхпроводником при температурах ниже 4 К [1], тогда как при $x > 0,5$ оксиды Na_xCoO_2 демонстрируют высокие значения термо-ЭДС при температурах выше комнатной [2, 3] и являются перспективными термоэлектриками при этих температурах. Для получения качественной плотной керамики на основе Na_xCoO_2 ее спекают при высоких температурах. При этом необходимо учитывать, что ввиду высокой летучести Na_2O состав спеченной керамики может значительно отличаться от состава исходной шихты. В литературе имеются данные о влиянии температуры спекания на состав и свойства керамики номинального состава NaCo_2O_4 [4].

В данной работе изучено влияние температуры спекания на состав и свойства керамики номинального состава Na_xCoO_2 ($0,6 \leq x \leq 1,2$). Поскольку в процессе термообработки в окружающую среду сублимирует около 20% Na_2O , входящего в состав слоистого кобальтата [5], ожидалось, что содержание натрия в конечном продукте будет варьироваться в пределах $0,5 < x < 1,0$, т. е. эти составы будут представлять практический интерес как эффективные оксидные термоэлектрики [2, 3].

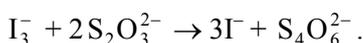
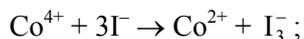
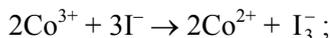
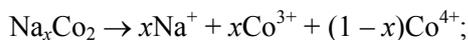
Методика эксперимента. Шихту номинального состава Na_xCoO_2 ($x = 0,60; 0,72; 0,84; 0,90$ и $1,20$) получали из Na_2CO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а), которые смешивали в стехиометрических соотношениях при помощи мельни-

цы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2), после чего прессовали в таблетки под давлением 0,26 МПа и отжигали на воздухе в течение 12 ч при 1133 К. Отожженные на воздухе образцы измельчали в агатовой ступке, после чего повторно перемалывали на мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) и прессовали в бруски размером $5 \times 5 \times 30$ мм, которые затем спекали на воздухе в течение 12 ч при температурах 1143, 1173, 1203, 1233 и 1263 К. 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), CuK_α -излучение). Микроструктуру спеченной керамики исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{экс}}$) рассчитывали по их массе и геометрическим размерам. Микротвердость керамики (H) находили в направлении параллельно (H_{\parallel}) и перпендикулярно (H_{\perp}) направлению прессования. Термо-ЭДС и относительное удлинение керамики Na_xCoO_2 определяли в направлении, перпендикулярном оси прессования, на воздухе в интервале температур 300–1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева – охлаждения 3–5 К/мин. Перед измерениями термо-ЭДС на торцах образцов формировали Ag-контакты путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. При определении коэффициента термо-ЭДС (S) градиент температур между горячим и холодным концами образца поддерживали на уровне 20–25 К.

Среднюю степень окисления катионов кобальта в образцах определяли иодометрически, растворяя навеску Na_xCoO_2 в HCl в присутствии KI в инертной атмосфере и титруя выделившийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Согласно результатам [6], кислородная под решетка кобальтитов Na_xCoO_2 бездефектна (кислородные вакансии, как и междуузельные ионы кислорода, в ней отсутствуют), вследствие чего формальная степень окисления кобальта в этих оксидах определяется только содержанием в них натрия x ($\text{Na}_x^{+1}\text{Co}_{1-x}^{+4}\text{Co}_x^{+3}\text{O}_2^{-2}$), которое находили на основании результатов иодометрического титрования по формуле

$$x = \frac{3m - 90,932CV}{22,98977CV + 2m},$$

где m – масса навески кобальтита натрия Na_xCoO_2 , г; C и V – концентрация, моль/л, и объем, л, раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование I_2 , образовавшегося при окислении ионов I^- катионами Co^{3+} и Co^{4+} .

Результаты и их обсуждение. После заключительной стадии синтеза все образцы были однофазными, в пределах точности РФА, а их структура соответствовала структуре слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 . Кристаллиты имели форму чешуек размером 1–10 мкм, которые, как видно из рис. 1, широкой стороной были ориентированы преимущественно перпендикулярно оси прессования. Согласно результатам энергодисперсионного анализа, образец $\text{Na}_{0,90}\text{CoO}_2$, спеченный при 1203 К, не содержал никаких примесей, а его состав соответствовал ожидаемому $x = 0,73$.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, значения кажущейся плотности керамики возрастают при уменьшении содержания натрия в образцах; увеличение температуры спекания приводит к ожидаемому увеличению

плотности керамики вследствие как уменьшения ее пористости, так и частичной сублимации Na_2O из образцов.



Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности образца $\text{Na}_{0,90}\text{CoO}_2$, спеченного при 1203 К

Как видно из табл. 2, микротвердость керамики увеличивается при уменьшении содержания натрия в образцах и с ростом $T_{\text{спек}}$; кроме того, микротвердость образцов, определенная в направлении оси прессования (H_{\parallel}), в целом, выше, чем в направлении, перпендикулярном оси прессования (H_{\perp}): $H_{\parallel} / H_{\perp} > 1$, что свидетельствует о преимущественном ориентировании кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси прессования. Таким образом, результаты исследования микротвердости образцов согласуются с данными электронной микроскопии и указывают на частичное текстурирование образцов, полученных в настоящей работе. Значения кажущейся плотности синтезированной нами керамики номинального состава $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ хорошо согласуются с результатами работы [4], а микротвердость синтезированных нами образцов значительно выше, что может быть связано с различиями в методиках синтеза (разные условия помола образцов).

На температурных зависимостях относительного удлинения исследованных образцов не было обнаружено никаких аномалий, что свидетельствует об отсутствии структурных фазовых превращений в слоистых кобальтитах Na_xCoO_2 в исследованном интервале температур, а значения коэффициента линейного термического расширения керамики уменьшались при уменьшении содержания натрия в образцах (табл. 3).

Таблица 1

Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{эсп}}$, г/см³) керамических образцов номинального состава Na_xCoO_2 , спеченных при различных температурах ($T_{\text{спек}}$, К)

x	$T_{\text{спек}}, \text{K}$				
	1143	1173	1203	1233	1263
1,20	2,87 ± 0,03	3,04 ± 0,35	3,38 ± 0,04	3,66 ± 0,06	3,65 ± 0,07
0,90	2,56 ± 0,02	3,44 ± 0,08	3,59 ± 0,13	3,63 ± 0,08	3,92 ± 0,27
0,84	2,94 ± 0,06	3,45 ± 0,04	3,51 ± 0,06	3,66 ± 0,22	4,20 ± 0,10
0,72	2,98 ± 0,17	3,35 ± 0,25	3,56 ± 0,05	3,75 ± 0,02	4,12 ± 0,04
0,60	3,15 ± 0,07	3,45 ± 0,03	3,65 ± 0,07	3,90 ± 0,03	4,18 ± 0,03

Таблица 2
Микротвердость (H , ГПа) керамики номинального состава Na_xCoO_2 , спеченной при различных температурах, в направлениях параллельном (H_{\parallel}) и перпендикулярном (H_{\perp}) оси прессования

x	H_{\parallel}	H_{\perp}
$T_{\text{спек}} = 1173 \text{ К}$		
1,20	$0,83 \pm 0,08$	$0,79 \pm 0,05$
0,90	$0,87 \pm 0,08$	$1,10 \pm 0,07$
0,84	$1,01 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,09$
0,72	$1,12 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,01$
0,60	$1,01 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,02$
$T_{\text{спек}} = 1203 \text{ К}$		
1,20	$0,85 \pm 0,07$	$0,84 \pm 0,01$
0,90	$0,98 \pm 0,04$	$1,08 \pm 0,01$
0,84	$1,06 \pm 0,10$	$1,11 \pm 0,02$
0,72	$1,15 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,02$
0,60	$1,21 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,03$

Таблица 3
Значения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР, α , К^{-1}) керамики номинального состава Na_xCoO_2 ($T_{\text{спек}} = 1203 \text{ К}$)

x	$10^6 \cdot \alpha$
1,20	$13,4 \pm 0,7$
0,84	$13,7 \pm 0,7$
0,72	$12,3 \pm 0,6$
0,60	$12,1 \pm 0,6$

Значения коэффициента термо-ЭДС (S) всех исследованных образцов во всем интервале температур были положительными, из чего следует, что основными носителями заряда в этих оксидах являются «дырки», т. е. эти соединения являются проводниками p -типа. Величина S слоистых кобальтитов натрия возрастала при увеличении температуры и содержания натрия в образцах (рис. 2). Наиболее сильное увеличение термо-ЭДС наблюдалось в области ожидаемых составов $x = 0,50$ – $0,75$ и было сильнее выражено при повышенных температурах (рис. 2, б).

Термо-ЭДС кобальтитов Na_xCoO_2 уменьшалась ($\text{Na}_{1,2}\text{CoO}_2$ – возрастала) при увеличении температуры спекания от 1143 до 1203 К (рис. 3), что можно объяснить различиями в реальном составе образцов за счет частичной сублимации Na_2O из них в окружающую среду (потери возрастают с ростом $T_{\text{спек}}$). При дальнейшем увеличении $T_{\text{спек}}$ значения S исследованной керамики оставались практически неизменными, что можно объяснить, предположив, что сублимация Na_2O из слоистого кобальтита натрия при $T_{\text{спек}} > 1203 \text{ К}$

протекает приблизительно с одинаковой интенсивностью. Это предположение хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой было установлено, что содержание натрия в керамике исходного состава NaCo_2O_4 , отожженной на воздухе при температурах 1193–1253 К, остается практически на одном и том же уровне.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, содержание натрия в спеченных образцах Na_xCoO_2 уменьшается при увеличении температуры спекания керамики, при этом зависимость $x = f(T_{\text{спек}})$ нелинейна – наиболее сильно содержание x уменьшается при $T_{\text{спек}} < 1233 \text{ К}$, при дальнейшем возрастании $T_{\text{спек}}$ содержание натрия в Na_xCoO_2 изменяется незначительно или остается практически постоянным, что хорошо согласуется с литературными данными [3–5]. Результаты иодометрического титрования согласуются с данными энергодисперсионного анализа и позволяют сделать заключение о том, что состав керамики на основе слоистого Na_xCoO_2 соответствует ожидаемому, иначе говоря, в ходе спекания при температурах 1173–1233 К потери Na_2O составляют около 20%, что согласуется с выводами работ [3, 4].

Сопоставление результатов химического анализа образцов с данными денситометрии и результатами измерения микротвердости и термо-ЭДС позволяет сделать вывод о том, что температура спекания на свойства керамики Na_xCoO_2 оказывает двойное влияние: с одной стороны, повышение $T_{\text{спек}}$ приводит к образованию более плотной керамики, пригодной к практическому использованию в термоэлектрических устройствах различного назначения, а с другой стороны, сублимация Na_2O из образцов при высоких температурах ведет к изменению их состава, что необходимо учитывать при разработке технологии получения керамики Na_xCoO_2 заданного состава.

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что оптимальная температура спекания керамики на основе слоистого кобальтита натрия лежит в диапазоне 1173–1233 К: если спекание проводить при меньших температурах, то образуются неплотные, рыхловатые образцы, характеризующиеся низкой механической прочностью и химической стойкостью; если температура спекания превышает 1233 К, то вследствие интенсификации взаимодействия спекаемого материала с материалом тигля (подложки) теряется большая часть исходной шихты, что будет приводить к значительному повышению себестоимости образующейся керамики.

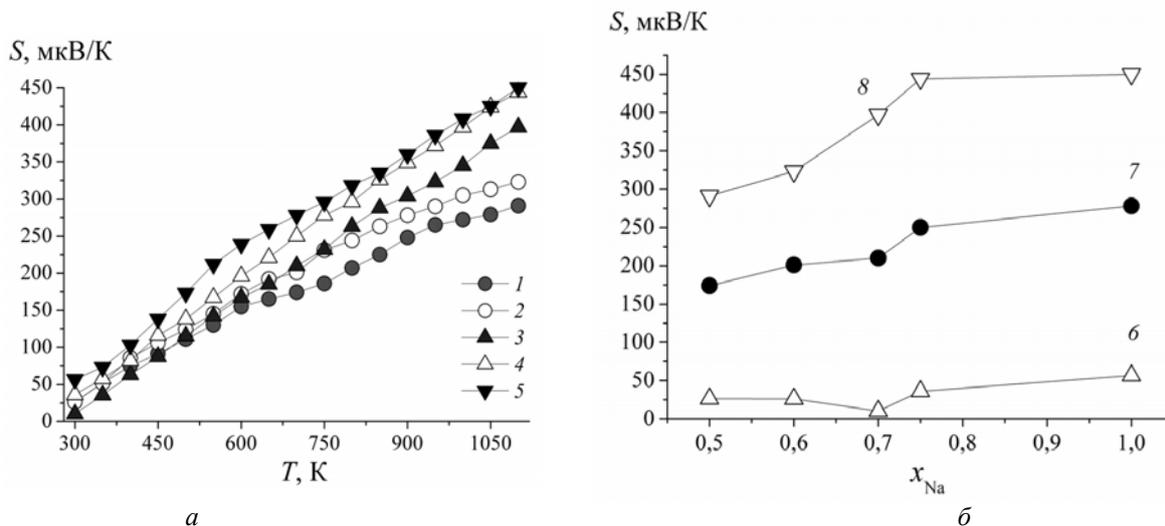


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости термо-ЭДС керамики Na_xCoO_2 , спеченной при 1203 К: $x = 0,60$ (1); $0,72$ (2); $0,84$ (3); $0,90$ (4); $1,20$ (5); $T = 300$ (6); 700 (7); 1100 (8) К

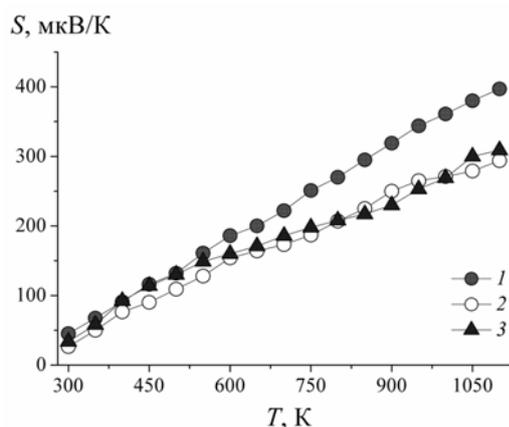


Рис. 3. Температурные зависимости термо-ЭДС образца номинального состава $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, спеченного при различных температурах: $T_{\text{спек}} = 1173$ (1); 1203 (2); 1233 К (3)

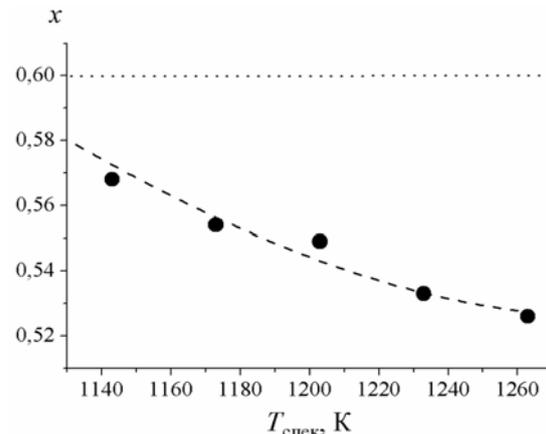


Рис. 4. Влияние температуры спекания ($T_{\text{спек}}$) на содержание натрия (x) в образцах номинального состава $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

Заключение. В работе синтезированы керамические образцы слоистого кобальтита натрия Na_xCoO_2 с различной термической предисторией. Установлено, что возрастание температуры спекания приводит к уменьшению содержания натрия в образцах и увеличению их кажущейся плотности. Найдено, что значения кажущейся плотности и микротвердости керамики уменьшаются, а величина коэффициента линейного термического расширения и термо-ЭДС фаз Na_xCoO_2 увеличивается с ростом содержания в них натрия. Полученные образцы частично текстурированы, что подтверждается данными электронной микроскопии и результатами измерения микротвердости образцов.

Литература

1. Charge Ordering, Commensurability, and metallicity in the Phase Diagram of the Layered Na_xCoO_2 / M. L. Foo [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – № 4. – P. 247001 (4 pages).

2. 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.

3. High-temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 / P. Liu [et al.] // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179. – P. 2308–2312.

4. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ / T. Seetawan [et al.] // J. of Alloys and Comp. – 2006. – Vol. 416. – P. 291–295.

5. Fabrication and thermoelectric properties of highly textured naco_2o_4 ceramic / J. Cheng [et. al] // J. Of Alloys and Comp. – 2006. – Vol. 407. – P. 299–303.

6. Viciu, L. Stoichiometric oxygen content in Na_xCoO_2 / L. Viciu, Q. Huang, R. J. Cava // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 212107 (4 pages).

Поступила 31.03.2010