

УДК 666.65:549.632

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

**А. В. ПАВЛЕНКО, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ,
Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

А. К. ФЕДОТОВ, А. В. ПАШКЕВИЧ, К. Н. КИРИЛЬЧИК

*Учреждение образования «Белорусский государственный
университет», г. Минск*

Ключевые слова: структура, свойства, керамические композиционные материалы, оксид цинка.

Введение

В рамках приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг. особое внимание уделяется поиску новых композиционных материалов на основе широкозонных оксидных систем для различных областей радиотехнической и электронной промышленности, исследованию их структуры и свойств, а также наукоемких и экономичных технологий их производства. В связи с этим синтез новых композиционных материалов на основе широкозонных оксидов, а также исследование их структурных, термоэлектрических и других свойств является актуальным [1], [2]. На основе композиционных керамик, содержащих оксиды цинка, легированные активными примесями, а также бинарных систем оксидов $ZnO-SiO_2$, $ZnO-TiO_2$ могут быть реализованы эффективные термоэлектрические преобразователи (микрогенераторы, микрокулеры) [3]. Поиски оксидных фаз n -типа с высокой добротностью привели к разработке керамических материалов на основе оксида цинка с $ZT \approx 0,65$, что привело к созданию экспериментальных термогенераторов, изготовленных полностью на оксидных термоэлектрических материалах [4]. Как нам представляется, одним из перспективных направлений дальнейших разработок в области создания и исследования керамических материалов системы $ZnO-M_xO_y$ (M – металл), направленных на задачу снижения электрического сопротивления, является поиск легирующих ионов, приводящих к формированию центров с неглубокими энергетическими уровнями, а также новых наноразмерных фаз на границе раздела частиц ZnO в керамическом теле, увеличивающих фонное рассеяние и приводящих к снижению теплопроводности, например – Al_2O_3 [5]. Подобными объектами, резко снижающими теплопроводность и негативно не влияющими на электропроводность, могут быть также искусственно формируемые в объеме керамического тела замкнутые микро- и нанопоры, равномерно распределенные между кристаллитами. Другим прорывным направлением в получении термоэлектрических материалов с высокой добротностью является создание объемных двухфазных композитов, в которых высокопроводящие полупроводниковые микрочастицы распределены равномерно в объеме диэлектрической матрицы с низкой теплопроводностью и имеющие между собой наноразмерные зоны контакта [6]. Одними из таких материалов, по нашему мнению, могут

быть двух- или многофазные керамические композиты состава полупроводниковая фаза/стеклофаза, в частности ZnO/SiO₂, либо бинарные системы ZnO/TiO₂. Способ получения композиционной керамики на основе оксида цинка с добротностью $ZT = 0,65$ представлен в докладе [6]. Керамика на основе оксида цинка была легирована алюминием и содержала множество искусственно сформированных нанопор с целью увеличения фоновонного рассеяния и уменьшения теплопроводности. В качестве основы был использован порошок оксида цинка с содержанием основной фазы >99,9 %, в качестве источника ионов алюминия был взят порошок γ -Al₂O₃, полученный гидролизом изопропионата алюминия *i*-Al (C₃H₇)₃ чистотой >99,9 %. В статье М. С. Sari, В. Yuksel [7] описан способ приготовления керамики на основе оксида цинка, легированного алюминием и методика определения пористости с использованием визуально-цифрового анализа. Содержание Al₂O₃ в керамическом теле ZnO составляло 0,3 мол. %. Известно, что сопротивление ZnO падает с ростом концентрации оксида алюминия до приблизительно 0,25 %, причем ионы Al замещают ионы Zn в решетке ZnO. Более высокий уровень легирования приводит к росту электросопротивления в связи с меньшим уплотнением керамики, появлением беспорядочно расположенных пор и появлением второй непроводящей фазы ZnAl₂O₄ [8]. Система ZnO–TiO₂ интенсивно изучается с точки зрения ее применения как в монолитных объемных, так и в пленочных преобразователях [9]. В системе ZnO–TiO₂ образуются шесть химических соединений различного типа, наиболее хорошо изучены орто- и метатитанат. Ортотитанат цинка Zn₂TiO₄ представляет собой кристаллы в форме правильных октаэдров кубической сингонии ($a = 0,846$ нм). Zn₂TiO₄ обладает химической и температурной стабильностью до 1550 °С.

Целью настоящей работы является изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе оксида цинка, чистых и легированных оксидами алюминия и никеля, полученных методом полусухого прессования с последующим спеканием в воздушной среде.

Экспериментальная часть

1. Получение и свойства керамических композиционных систем на основе оксида цинка, легированного оксидом алюминия

Для получения керамических образцов, легированных оксидом алюминия в качестве цинксодержащего реагента, использовали коммерческий порошок оксида цинка ZnO, квалификации ЧДА, ГОСТ 10262–73, который состоит из игольчатых частиц длиной 0,2–0,5 мкм, средним диаметром 0,05 мкм. В качестве алюминийсодержащего реагента для легирования использовали наноструктурированный оксид алюминия Al₂O₃, полученный в НИЛ ТКН ГГТУ им. П. О. Сухого методом горения азотнокислой соли алюминия в смеси карбамида и гексаметилентетрамина, с последующим прокаливанием при 650 °С в течение 1 ч. Методика приготовления шихты для прессования состоит в тщательном перетирании порошков оксидов с технологической связкой, в роли которой выступает вода. Полусухая смесь загружается в прессформу, уплотняется трамбованием, затем прессуется при давлении 150 кгс/см². Исходный размер сырых прессовок в форме диска: $D = 20$ мм, толщина – 5 мм, размеры балочек – 10 × 10 × 50 мм³. При повышении усилия пресса выше 150 кгс/см² происходит формирование трещин при спекании и образцы не пригодны для измерений. Далее прессовки подсушиваются на воздухе при комнатной температуре в течение 6–12 ч или в сушильном шкафу при 60 °С 1 ч и затем подвергаются термообработке в муфельной печи по заданной программе (1200 °С, 3 ч). После остывания печи и извлечения образцов (рис. 1) определяют их кажущуюся плотность и относительную пористость. Технологические режимы и параметры полученных образцов сведены в табл. 1.

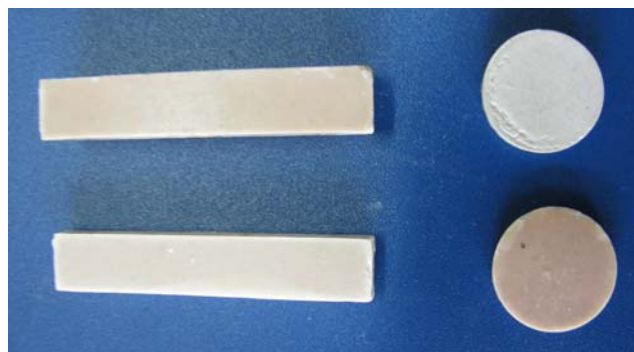


Рис. 1. Образцы заготовок керамики для механических (слева), физико-химических и электрофизических испытаний (справа)

Таблица 1

Режимы спекания и плотность полученных образцов

Состав шихты	Режимы спекания	Плотность керамики (диски), г/см ³	Плотность керамики (балочки), г/см ³	Примечания
ZnO	1200 °С, 3 ч	4,2	3,7	Средний размер частиц ZnO – 0,2–0,5 мкм
ZnO / Al ₂ O ₃	1200 °С, 3 ч	4,7	3,6	Средний размер частиц Al ₂ O ₃ – 0,52 мкм

Отличительной особенностью методики получения наноструктурированного порошка оксида алюминия путем термохимической реакции горения, используемого для легирования оксида цинка, является то, что в качестве восстановителя используется смесь карбамида и гексаметилентетрамина (ГМТА), а в качестве окислителя – азотнокислая соль алюминия (рис. 2).

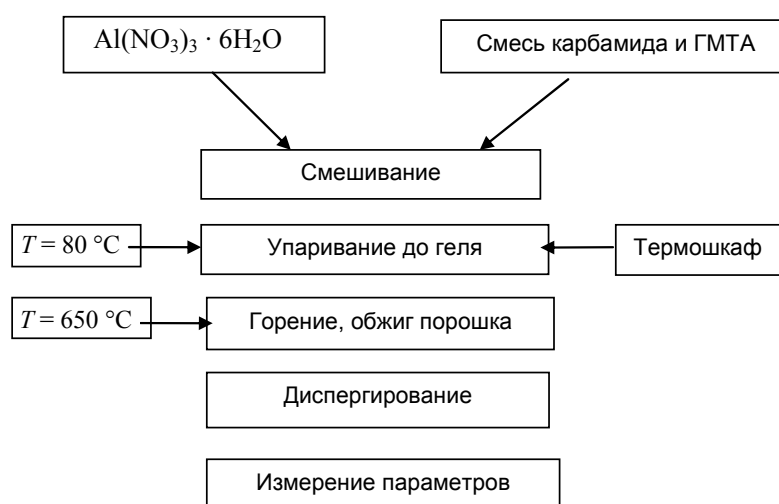


Рис. 2. Схема синтеза ультрадисперсных порошков оксида алюминия методом горения

Эти ингредиенты растворяются в дистиллированной воде, тщательно перемешиваются и нагреваются в термостойком сосуде (фарфоровой выпарительной чашке). Далее, чашка помещается в термошкаф, где смесь упаривается до состояния геля

при температуре 80–130 °С в течение 45 мин. Затем чашка покрывается алюминиевой фольгой, в ней делаются отверстия с площадью 1–5 % от общей площади, она помещается в другую чашку большего диаметра и затем обе ставятся в муфельную печь, нагретую до 350 °С. Под воздействием тепловой энергии испаряется вода, влажный гель превращается в ксерогель (сухой гель) и между компонентами смеси происходит бурная химическая реакция, в результате которой формируется объемный рыхлый порошок прекурсора, который затем подвергается термообработке в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. Аналогичным образом были получены ультрадисперсные порошки оксида никеля NiO.

Средний размер первичных частиц оксидных порошков можно рассчитать исходя из данных удельной поверхности, условно считая форму частиц сферической [10]:

$$S = \frac{\pi d^2 \cdot 100}{\rho \pi / 6 d^3},$$

откуда $d = \frac{600}{\rho S}$, где S – удельная поверхность сферических частиц диаметром d , состоящих из материала плотностью ρ . Поскольку S измеряется в м²/г, d – в нм (10⁻⁹ м), ρ – в г/см³ (для оксида алюминия $\rho = 3,9$ г/см³), то в формуле для S появляется множитель 1000. Зная удельную поверхность материала и его пикнометрическую плотность, представляется возможным определить условный диаметр частиц.

Удельную поверхность порошков определяли методом Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) путем адсорбции аргона при температуре жидкого азота. Рентгенофазовый анализ выполнялся с помощью дифрактометра ДРОН-7 (излучение CuK α , длина волны 0,15496 нм). Измерение удельного сопротивления, термо-ЭДС и температуры проводилось на установке, включающей цифровой мультиметр (источник питания, измеритель тока и напряжения) типа Agilent 3310A. Точность измерения удельного сопротивления – 5 %, а коэффициента Зеебека – 10 %.

Изучение керамических композитов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального анализа проводилось на микроскопе LEO1455VP. Видно, что в процессе получения керамики сформировались глобулы размером несколько микрометров (рис. 3). Между спеченными частицами оксида цинка с размерами 3–5 мкм и оплавленными гранями находятся замкнутые поры с размерами 1–2 мкм (черного цвета).

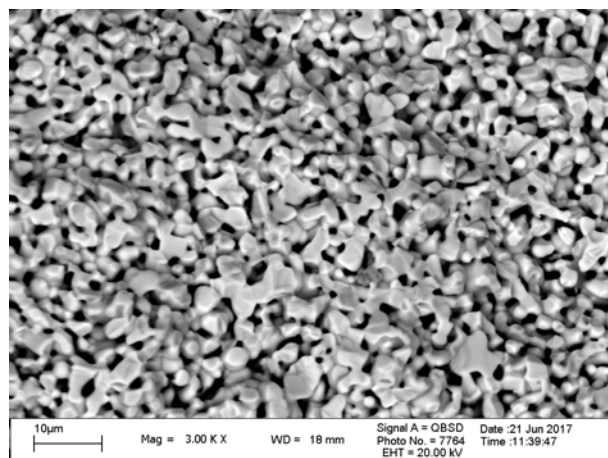


Рис. 3. СЭМ изображение нелегированной керамики ZnO

На рис. 4 и 5 представлены СЭМ изображения керамики ZnO, легированной оксидом алюминия. Как видно, наряду со светлыми зернами доминирующей фазы, которые имеют размер несколько микрометров, в исследуемом образце присутствуют темные включения – частицы оксида алюминия размером около 10–20 мкм, случайно распределенные в матрице оксида цинка.

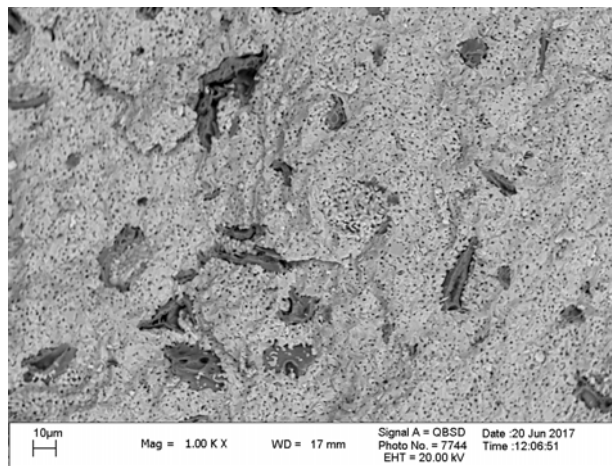


Рис. 4. СЭМ изображение керамики ZnO, легированной частицами Al₂O₃

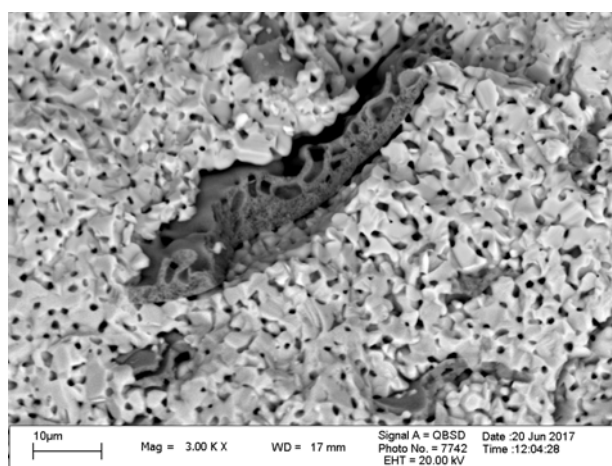


Рис. 5. СЭМ изображение керамики ZnO, легированной частицами Al₂O₃ (увеличенное изображение)

Дифрактограмма, снятая от поверхности нелегированной керамики оксида цинка, демонстрирует наличие хорошо окристаллизованной монофазы ZnO (рис. 6) в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточка № 36-1451).

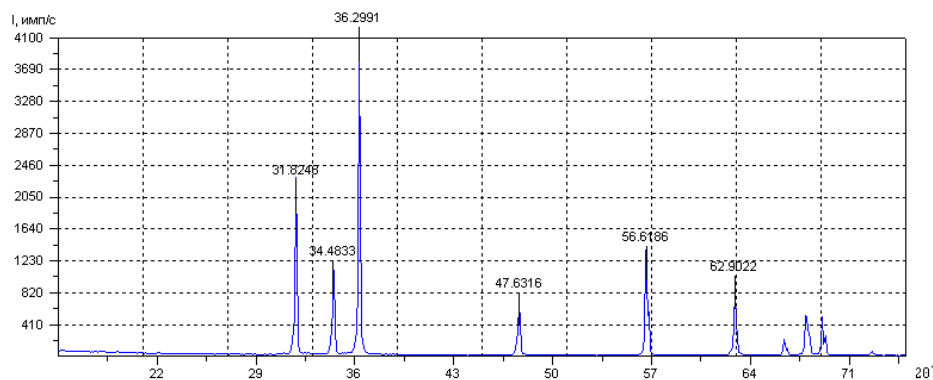


Рис. 6. Дифрактограмма нелегированной керамики ZnO

2. Получение и свойства смешанных систем ZnO–TiO₂, нелегированных и легированных ионами алюминия

Проведено формование дисковых заготовок и спекание керамических образцов, полученных методом полусухого прессования состава ZnO, ZnO–TiO₂, ZnO–TiO₂–Al₂O₃. Заготовки помещаются в муфельную печь на керамическую подставку, где спекаются в воздушной среде при температуре 1200 °С в течение 3-х ч. Остывание образцов происходит с печью до комнатной температуры. Для проведения экспериментов использовали муфельная печь типа СНОЛ 7,2/1300 с максимально допустимой температурой 1300 °С. Для получения керамических образцов оксида цинка, чистых и легированных кремнием и алюминием, в качестве цинксодержащего реагента использовали коммерческий порошок ZnO, квалификации ЧДА, ГОСТ 10262–73, который состоит из игольчатых частиц длиной 0,2–0,5 мкм, средним диаметром 0,05 мкм. В качестве источника ионов алюминия использовали порошкообразный бемит AlOOH.

Режимы термообработки и характеристики образцов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Режимы спекания и характеристики полученных дисковых керамических образцов системы ZnO : TiO₂

Состав шихты, мас. %, диаметр прессформы 20 мм	Режимы спекания	Плотность керамики (диски), г/см ³	Примечания
100ZnO	1200 °С, 3 ч, воздух	4,67	Цвет белый
90ZnO : 10TiO ₂	1200 °С, 3 ч, воздух	5,1	Цвет белый
75ZnO : 25TiO ₂	1200 °С, 3 ч, воздух	4,5	Цвет белый
50ZnO : 50TiO ₂	1200 °С, 3 ч, воздух	4,5	Цвет желтый
87ZnO : 10TiO ₂ –3AlOOH	1200 °С, 3 ч, воздух	4,6	Цвет белый

Была изучена также структура и фазовый состав керамических образцов ZnO и смешанных систем ZnO–TiO₂, нелегированных и легированных ионами алюминия с использованием дифрактометрии (рис. 7). Второй предполагаемой фазой на дифрактограммах является оксид титана либо соединение цинка с титаном – ортотитанат цинка Zn₂TiO₄ или метатитанат цинка – ZnTiO₃. Фаза, содержащая алюминий на дифрактограммах, не обнаруживается в связи с малой концентрацией легирующей примеси.

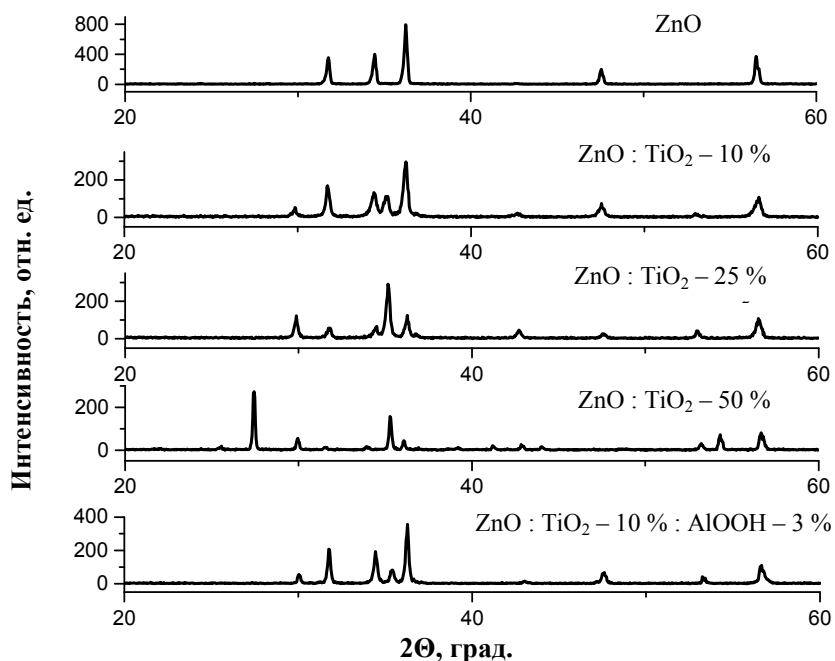


Рис. 7. Рентгенограммы образцов керамики оксида цинка и смеси оксида цинка с диоксидом титана, а также ZnO–TiO₂ : Al

Изучение коэффициента термо-ЭДС (S) полученных керамических образцов показало, что вне зависимости от типа легирующей примеси и уровня легирования исследованные материалы характеризуются достаточно большими значениями $S_{\text{ЭДС}}$ (табл. 3).

Таблица 3

Термоэлектрические характеристики образцов

Образец	$S_{\text{ЭДС}}$, мкВ/К	ΔT , К	$T_{\text{н}}$, К	$T_{\text{г}}$, К	ρ , Ом·м
ZnO 100 %	214–244	12,5–13,5	298–300	310–313	$2,98 \cdot 10^{-1}$
1. (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃	213–229	12,7–13,9	300–302	314–316	$1,90 \cdot 10^{-1}$
2. (ZnO) ₉₅ (Al ₂ O ₃) ₅	341–352	14,8–14,9	302–302	316–316	$3,19 \cdot 10^{-2}$
3. (ZnO) ₉₇ (Al ₂ O ₃) ₃	223–235	13,6–13,8	300–301	314–315	$1,07 \cdot 10^{-1}$
4. (ZnO) _{77,5} (TiO ₂) ₁₉ (Al ₂ O ₃) ₃ (NiO) _{0,5}	243–287	13,6–14,1	299–301	313–314	$2,13 \cdot 10^2$

Для всех исследованных образцов знак термо-ЭДС соответствует проводимости n -типа. Измерения показали, что для нелегированных керамик коэффициент термо-ЭДС лежит в диапазоне 214–244 мкВ/К, для легированных алюминием – в диапазоне 213–235 мкВ/К. Повышение концентрации оксида алюминия до 5 мас. % привело к повышению коэффициента термо-ЭДС до 341–352 мкВ/К.

Заключение

По результатам проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Разработан метод синтеза керамики ZnO, легированной ионами алюминия. Проведено формование заготовок и спекание керамических образцов, полученных методом полусухого прессования состава ZnO, ZnO–Al₂O₃, с последующей обработкой заготовок в атмосфере воздуха при идентичных температурных и временных режимах (1200 °С, 3 ч). Получены серии экспериментальных образцов керамики в форме балочек и дисков.

2. Определены физико-химические характеристики заготовок и спеченных образцов полученных серий. Значения плотности образцов спеченной керамики составляют ZnO – 3,6–4,7 г/см³; ZnO-TiO_2 от 4,5 до 5,1 г/см³, а процент пористости 10–15 %.

3. Изучение структуры и фазового состава керамических образцов ZnO и смешанных систем ZnO-TiO_2 , нелегированных и легированных ионами алюминия с использованием дифрактометрии, выявило наличие второй предполагаемой фазы, которой является оксид титана либо соединение цинка с титаном – Zn_2TiO_4 или ZnTiO_3 .

4. Показано, что для нелегированных керамик ZnO коэффициент термо-ЭДС (по модулю) лежит в диапазоне 214–244 мкВ/К, для легированных алюминием (3 мас. % Al_2O_3) – в диапазоне 213–235 мкВ/К. Повышение концентрации оксида алюминия до 5 мас. % привело к повышению коэффициента термо-ЭДС до 341–352 мкВ/К. Таким образом, полученные керамические материалы на основе оксида цинка пригодны для создания n -ветвей термоэлектрических генераторов.

Литература

1. Дмитриев, А. В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин // Успехи физ. наук. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.
2. Ohtaki, M. Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy Conversion / M. Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto // J Electron. Mater. – 2009. – Vol. 38. – P. 1234–1239.
3. Souma, T. Power generation characteristics of oxide thermoelectric modules incorporating nanostructured ZnO sintered materials / T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohmishi [et al.] // Proc. of Int. Conf. On Thermoelectrics. – 2007. – P. 38–39.
4. Ohtaki, M. High values resulted in the large ZT values for the VFA-added temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ / M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai // J Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 1816–1818.
5. Maeda, H. Thermoelectric Properties of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ Ceramics / H. Maeda, Y. Nakao, K. Tsuchida and J. Hojo // 17th International Conference on Thermoelectrics. – 1998. – P. 614–617.
6. Ohtaki, Michitaka. Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO : A possibility of selective phonons scattering and carrier energy filtering by nanovoid structure / Ohtaki, Michitaka and Ryosuke Hayashi / 5th International Conference on Thermoelectrics. – 2006, 6–10 Aug. – 2006. – P. 276–279.
7. Sari, M. C. Porosity determination of 0.3 mol% Al_2O_3 -added ZnO ceramics by digital image analysis method / M. C. Sari, B. Yuksel // «Image Analysis Method», the 15th European Microscopy Congress (EMC 2012), INGILTERE, 16–21 jul. – 2012.
8. Shirouzu, K. Distribution and Solubility Limit of Al in Al_2O_3 -Doped ZnO Sintered Body / K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta [et al.] // J. Ceram. Soc. Japan. – 2007. – № 115. – P. 254–258.
9. Dulln, F. H. Phase Equilibria in the System ZnO-TiO_2 / F. H. Dulln, D. E. Rase // Journal of the American Ceramic Society. – 1960. – Vol. 43, № 3. – P. 125–131.
10. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях / О. В. Альмяшева [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 26–36.