

УДК 54-44

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-2-70-78

М.Г. Абдурахманов¹, Р.Р. Гюлахмедов¹, Д.Ю. Набиева¹, А.А. Рабаданова¹,
Д.А. Селимов¹, А.О. Шуайбов¹, Н.М.-Р. Алиханов², А.Б. Исаев¹, Ш.М. Рамазанов²,
Ф.Ф. Оруджев^{1, 2, 3}

Синтез и исследование физико-химических свойств квазидвумерного натриевого кобальтита Na_xCoO_2

¹ Дагестанский государственный университет, МНИЛ «Smart materials»;
Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; farid-stkha@mail.ru;

² Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследо-
вательского центра РАН; Россия, 367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94;

³ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, НОЦ «Умные
материалы и биомедицинские приложения»; Россия, 236041, г. Калининград,
ул. Александра Невского, 14

Порошок поликристаллического слоистого натриевого кобальтита (Na_xCoO_2), имеюще-
го гексагональную структуру с пространственной группой $\text{P}6_3/\text{mmc}$, был синтезирован жидк-
фазным методом. Полученные образцы были исследованы методами сканирующей электрон-
ной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассе-
яния (КР). Размеры кристаллитов составили 60 нм. После спекания керамики при температуре
800 °C в течение часа размеры кристаллитов увеличились до 115 нм. Показано, что материал
проявляет металлический характер проводимости до температуры ~400 К. Обнаружены осцил-
ляции удельного сопротивления, характер которых меняется в зависимости от типа проводимо-
сти.

Ключевые слова: *кобальтит натрия, Na_xCoO_2 , порошок, керамика, электросопротив-
ление.*

Введение

Оксидные проводники проявляют множество интересных электронных состоя-
ний, характеризующихся сильным взаимодействием, включая нетрадиционную сверх-
проводимость, а также зарядово- или спин-упорядоченные состояния [1]. Среди таких
материалов одним из самых интересных является кобальтит натрия.

Исследования слоистых оксидов кобальта показали, что эти материалы имеют
большое научно-технологическое значение. Например, Na_xCoO_2 , проявляющий элек-
трохимические свойства благодаря процессам интеркаляции/деинтеркаляции натрия,
вызывает интерес в устройствах хранения энергии, а наличие сверхпроводимости у
 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$, интеркалированного водой, делает его перспективным для энергетики.
 Na_xCoO_2 является одним из хорошо исследованных слоистых оксидных катодных ма-
териалов, который используется в натрий-ионных батареях, главным образом из-за его
высокой теоретической емкости ($235 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) и более интенсивной диффузии ионов
 Na^+ [2]. Физико-химические свойства Na_xCoO_2 сильно зависят от многих факторов,
включая кристаллическую структуру, морфологию, размеры и формы частиц. Напри-
мер, в работах [3–5] было продемонстрировано, что Na_xCoO_2 со своеобразной морфоло-

гий (микросфера, гексагональные листы, наностержни/nanoхлопья) имеет лучшие электрохимические характеристики.

В данной статье исследуется синтез поликристаллического натриевого кобальтита в виде гексагональных микропластинонок. Были изучены морфология, кристаллическая структура и электрические свойства материала.

Методика эксперимента, синтез порошка

Синтез кобальтита натрия проводился следующим образом: в качестве исходного соединения кобальта использовали хлорид кобальта, из которого осаждали гидроксид кобальта с использованием гидроксида натрия. Осадок гидроксида кобальта отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Затем 4,152 г гидроксида кобальта смешивали с 7,2 г гидроксида натрия, приливали 32 мл концентрированной азотной кислоты и добавляли 9,6 г мочевины. Полученный раствор нагревали при температуре 80–90 °C до полного выпаривания. Образовавшийся осадок термообрабатывали при 800 °C в течение одного часа.

Порошок был спрессован в таблетку диаметром 6 мм и толщиной 1,08 мм при нагрузке в 1 тонну. Спекание осуществлялось при температуре 800 °C в течение часа. Плотность полученной таблетки после спекания составила 0,0029 г/мм².

Структура и морфология определялись с помощью рентгеновской дифракции (XRD, Empyrean PANalytical) с использованием Cu Ka-излучения и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, ASPEX Express) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Спектры комбинационного рассеяния измеряли с помощью Ntegra Spectra (лазер $\lambda = 532$ нм).

Исследование электросопротивления

Измерения электросопротивления образцов проводили на автоматизированной установке стандартным 4-зондовым методом, используя соответствующую функцию цифрового мультиметра Keithley 2000. Регулирование температуры образца проводилось терморегулятором РТС-10. Температура образца измерялась хромель-константановой термопарой. Токовые контакты и потенциальные зонды наносились серебряной пастой. Ширина нанесенных пастой полосок для потенциальных зондов не превышала ~ 0,5 мм. Предельная погрешность измерения удельного электросопротивления в данном методе определялась в основном погрешностями оценки длины рабочего участка и сечения образца. В среднем она составляла ~ 5 %.

Обсуждение результатов

Морфология поверхности синтезированного порошка натриевого кобальтита при различных увеличениях и энерго-дисперсионный спектр, усредненный по 10 различным участкам, представлены на рис. 1.

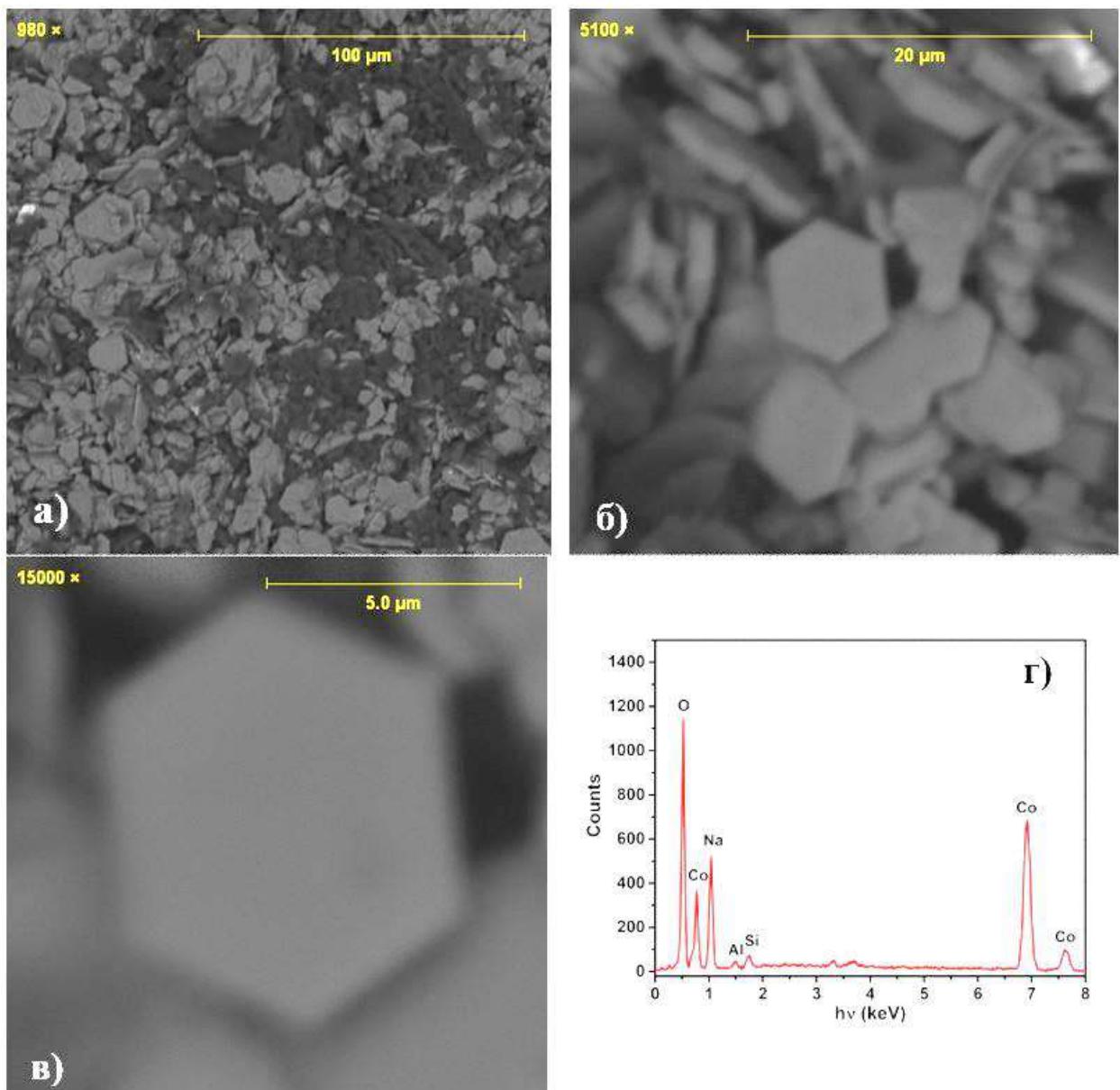


Рис. 1. Микрофотографии синтезированного порошка при увеличении 980x (а), 5100x (б), 15000x (в). Энергодисперсионный спектр (г)

Как видно из рис. 1, образец порошка кобальтита натрия состоит из пластинок в виде шестиугранников толщиной $\sim 1,1$ мкм и средним размером ~ 7 мкм. Пластиинки имеют слоистую структуру, что свидетельствует о том, что материал обладает потенциалом для интеркалирования/деинтеркалирования ионов натрия. Из элементного анализа (рис. 1г) видно, что образец состоит в основном из атомов кобальта, натрия и кислорода. Поскольку в многочисленных исследованиях было продемонстрировано, что для Na_xCoO_2 существуют три структурные фазы α , β и γ , отличающиеся укладкой октаэдров CoO_6 вдоль направления c -оси, причем каждая фаза имеет свои структурные свойства в зависимости от концентрации Na, очень важным является определение кристаллической структуры и фазы полученного материала. Для этого был проведен рент-

генофазовый анализ. На рис. 2 представлена рентгенограмма порошка кобальтита натрия.

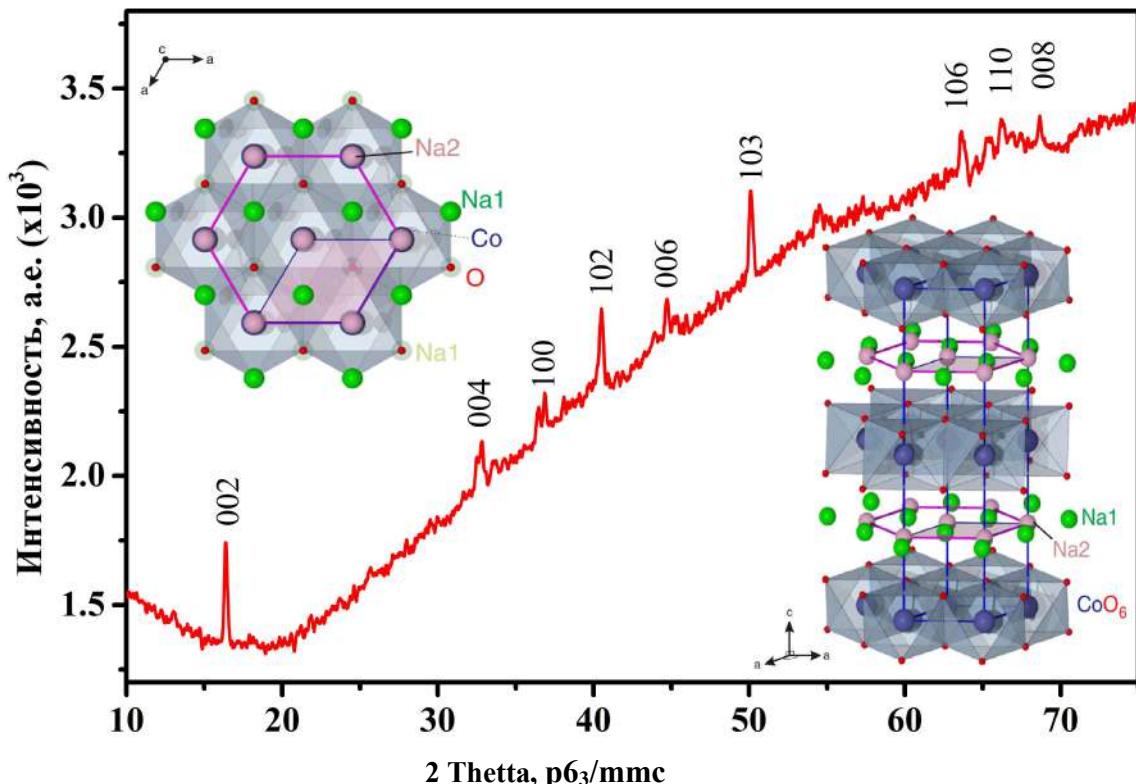


Рис. 2. Рентгенограмма порошка Na_xCoO_2 . На вставке показана структура фазы Na_xCoO_2 , где Na_1 и Na_2 – ионы натрия в двух разных кристаллографических участках

Из рис. 2 видно, что все пики могут быть отнесены к одной фазе с пространственной группой $\text{r}6_3/\text{ммс}$ и хорошо согласуются с более ранними сообщениями [6]. Эта фаза имеет гексагональную решетку, состоящую из слоев октаэдров CoO_6 , разделенных ионами натрия в двух разных кристаллографических положениях (см. вставку на рис. 2). Эти соседние участки слишком близки, учитывая ионный радиус Na^+ , и не могут быть заняты одновременно, что приводит к наличию вакантных положений в межслоевом пространстве. Небольшие изменения количества ионов Na^+ (1 или 2 %) могут вызвать перераспределение катионов и структурные перестройки даже при комнатной температуре [6]. Поэтому содержание натрия играет ключевую роль в определении электрофизических свойств системы. Также видно, что пиков, соответствующих какой-либо примесной фазе, на рентгенограмме обнаружено не было.

Для уточнения кристаллической структуры были измерены спектры комбинационного рассеяния. Данные представлены на рис. 3.

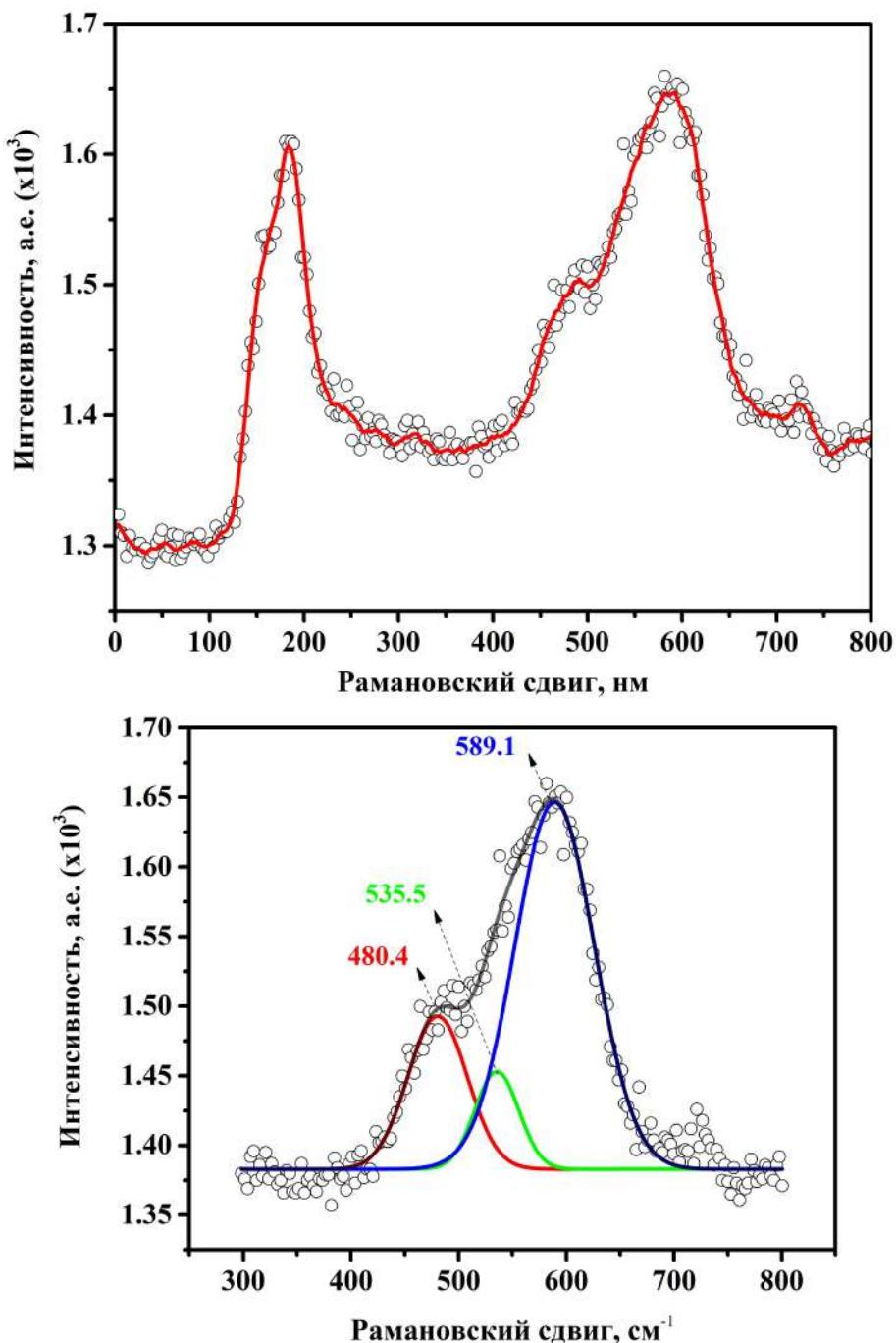


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния поликристаллического порошка

Видно, что на спектре проявляются два широких пика с максимумами при $188,4$ и $589,1$ см^{-1} , соответствующие раман-активным фононным модам E_{1g} и A_{1g} , характеризующим колебания атомов кислорода. Причем если E_{1g} – это колебания в плоскости, то A_{1g} – вне плоскости. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными на монокристалле $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ [7]. Широкий пик в частотном диапазоне от 400 до 600 см^{-1} на рис. 3б может быть хорошо описан тремя различными модами, полученными из гауссовых распределений: $480,4$ см^{-1} , $535,5$ см^{-1} и $589,1$ см^{-1} . Результаты аналогичны

данным для монокристаллического образца, однако для всех этих трех пиков характерен сдвиг в область больших волновых чисел. Это может быть связано с интерпретированием наличием беспорядка в решетке поликристаллических образцов. В работе [8] это объясняется разупорядочением решетки после старения монокристаллического образца $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ в течение определенного количества дней. Для измерения электрических свойств материала из порошка была сформирована керамическая таблетка (рис. 4). Для сравнения образцов порошка и полученной таблетки были сняты рентгенограммы (рис. 5).



Рис. 4. Оптический снимок полученной керамической таблетки

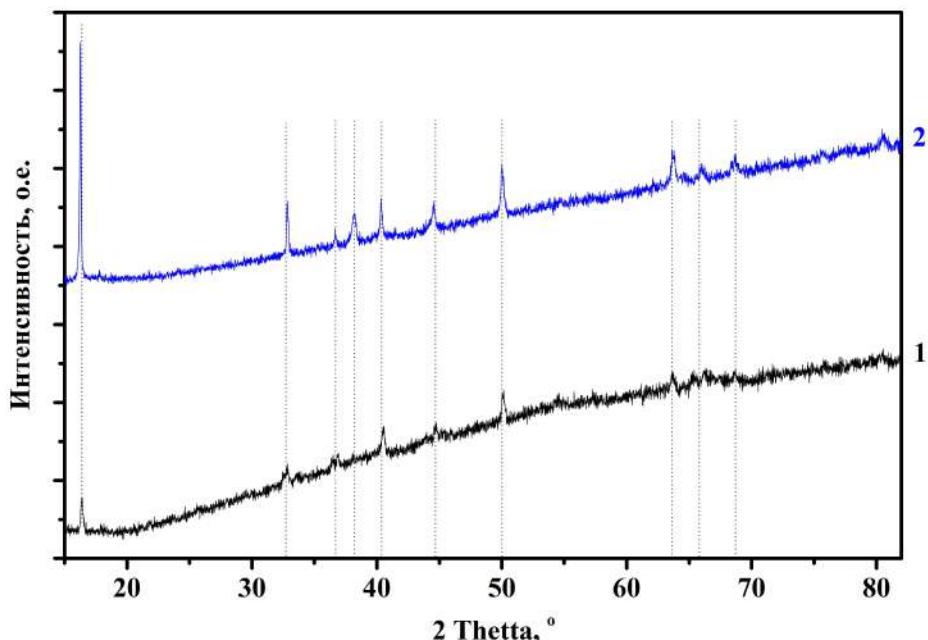


Рис. 5. Рентгенограмма Na_xCoO_2 . 1 – порошок, 2 – керамическая таблетка

Прессование и спекание привело к увеличению для керамики интенсивности и сужению пиков, свидетельствующих о повышении кристалличности керамического образца (рис. 5). Размер кристаллитов керамического кобальтита, рассчитанный по формуле Шеррера, также увеличивается с 60 нм до 115 нм по сравнению с порошком. Ре-

результаты исследования зависимости электросопротивления от температуры представлены на рис. 6.

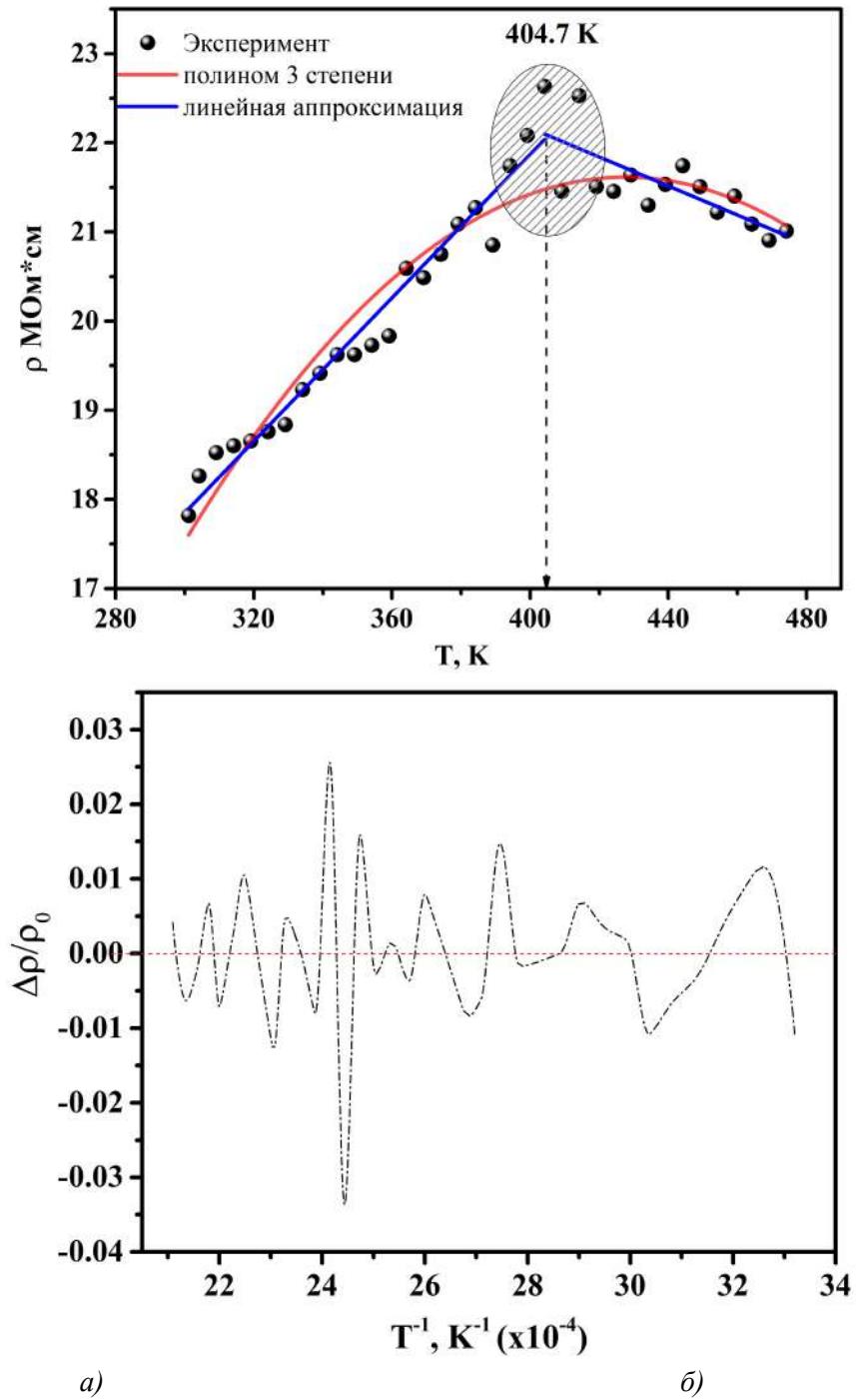


Рис. 6. *a*) зависимость удельного электросопротивления образца от температуры; *б*) зависимость осциллирующей компоненты сопротивления $\Delta\rho/\rho$ как функция T^{-1}

Как видно из температурной зависимости электросопротивления Na_xCoO_2 , образец проявляет металлический характер проводимости вплоть до температуры 404,7 К.

Дальнейший рост температуры приводит к изменению характера проводимости на полупроводниковый. Возрастание электросопротивления до определенной температуры, вероятнее всего, связано с повышением энтропии, возрастанием беспорядка в решетке и возможным фазовым переходом, обусловленным нестехиометрией по Na^+ .

Из литературных данных по измерениям электропроводности различных фаз натриевых кобальтитов известно, что фаза $\alpha\text{-NaCoO}_2$ является полупроводниковой при комнатной температуре, а фазы $\beta\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ и $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ – металлическими [9].

Кроме того, можно заметить осцилляции удельного сопротивления. Чтобы выделить осциллирующую компоненту, зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ аппроксимируется полиномом третьей степени $\rho_0(T)$. Затем вычисляется осциллирующая компонента $\Delta\rho/\rho$, зависимость которой от обратной величины температуры T представлена на рис. 6б. После точки перехода металл/полупроводник осцилляции становятся более упорядоченными и периодичными.

Из литературы известно, что разрядная кривая в Na_xCoO_2 при электрохимических измерениях имеет ступенчатый характер [10]. Объяснение такой особенности привело авторов работы [11] к выводу о влиянии кислородной нестехиометрии на ступенчатый характер разрядной кривой. Причем было показано, что электрохимическое внедрение натрия приводило к трансформации электрических свойств катода $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ из металлических в полупроводниковые. Таким образом, перераспределение заряда и нестехиометрии ионов Na^+ в кристаллической решетке, возникающие из-за наличия кислородных дефектов, вероятно, обуславливают осциллирующий характер электросопротивления. Для подтверждения гипотезы требуются дальнейшие исследования.

Заключение

В работе жидкофазным методом синтезированы квазидвумерный поликристаллический натриевый кобальтит в виде гексагональных микропластин. Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что структура относится к гексагональной фазе с пространственной группой $\text{P}6_3/\text{mmc}$. Из температурной зависимости удельного электросопротивления установлено, что образец имеет металлический характер проводимости вплоть до температуры 404,7 К, а при дальнейшем повышении температуры меняется на полупроводниковый.

Все измерения проводились на оборудовании ЦКП «Аналитическая спектроскопия» и НОЦ «Нанотехнологии» Дагестанского государственного университета.

Литература

1. *Foo M.L. et al.* Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered Na_xCoO_2 // *Physical review letters*. 2004. Vol. 92, no. 24. – P. 247001.
2. *Berthelot R., Carlier D., Delmas C.* Electrochemical investigation of the $\text{P}2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram // *Nature materials*. 2011. Vol. 10, no. 1. – P. 74–80.
3. *Xiao Y. et al.* Layered oxide cathodes promoted by structure modulation technology for sodium-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30, no. 30. – P. 2001334.
4. *Yuan S. et al.* Pure single-crystalline $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ nanobelts as superior cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries // *Advanced Science*. 2015. Vol. 2, no. 3. – P. 1400018.

5. *Xiao J. et al.* Rational design of a P2-type spherical layered oxide cathode for high-performance sodium-ion batteries // ACS central science. 2019. Vol. 5, no. 12. – P. 1937–1945.
6. *Singh V.K. et al.* Electrochemical investigations of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ cathode with PEO-NaTFSI-BMIMTFSI electrolyte as promising material for Na-rechargeable battery // Journal of Solid State Electrochemistry. 2018. Vol. 22, no. 6. – P. 1909–1919.
7. *Lemmens P. et al.* Effect of Na content and hydration on the excitation spectrum of the cobaltite $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16, no. 11. – P. S857.
8. *Yang H.X. et al.* Raman spectroscopy study of α -, β -, γ - Na_xCoO_2 and γ -(Ca, Sr) $_x\text{CoO}_2$ // Physical Review B. 2006. Vol. 74, no. 9. – P. 094301.
9. *Levin I., Prosandeev S.A., Maslar J.E.* Effects of 1:1 B-cation order on Raman scattering in complex perovskites $\text{AB}'_{0.5}\text{B}''_{0.5}\text{O}_3$ // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86, no. 1. – P. 011919.
10. *Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P.* Structural classification and properties of the layered oxides // Physica B+C. 1980. Vol. 99. – P. 81–85.
11. *Molenda J., Delmas C., Hagenmuller P.* Electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2-y$ cathode // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9. – P. 431–435.

Поступила в редакцию 11 марта 2022 г.

UDK 54-44

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-2-70-78

Synthesis and Study of Physicochemical Properties of Quasi-Two-Dimensional Sodium Cobaltite Na_xCoO_2

M.G. Abdurakhmanov¹, R.R. Guylakhmedov¹, D.Yu. Nabieva¹, A.A. Rabadanova¹, D.A. Selimov¹, A.O. Shuaibov¹, N.M.-R. Alikhanov², A.B. Isaev¹, Sh.M. Ramazanov², F.F. Orudzhev^{1, 2, 3}

¹ Dagestan State University; «Smart materials» laboratory; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; farid-stkha@mail.ru;

² Amirkhanov Institute of Physics of Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94;

³ Immanuel Kant Baltic Federal University, REC «Smart Materials and Biomedical Applications»; Russia, 236041, Kaliningrad, Alexander Nevsky st., 14

A powder of polycrystalline layered sodium cobaltite (Na_xCoO_2) having a hexagonal structure with space group P63/mmc was synthesized by the liquid phase method. The resulting samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray phase analysis, and Raman spectroscopy (RS). The crystallite size was 60 nm. After sintering ceramics from powder at a temperature of 800 °C for an hour, the size of the crystallites increased to 115 nm. It is shown that the material exhibits a metallic character of conductivity up to a temperature of ~ 400 K. Oscillations of resistivity are found, the character of which varies depending on the type of conductivity.

Keywords: sodium cobaltite, Na_xCoO_2 , powder, ceramics, electrical resistance.

Received 11 March 2022