

بررسی سنتز و رفتار چگالش β -آلومینا به عنوان الکترولیت باتری‌های سدیم سولفور

هاجر احمدی مقدم^۱ و محمد حسین پایدار^{۲*}

چکیده

الکترولیت β -آلومینا به عنوان هادی یون سدیم در باتری‌های سدیم سولفور استفاده می‌شود. برای دست‌یابی به هدایت یونی مناسب، بایستی به الکترولیتی با دانسیته بالا و میکروساختار یکنواخت در طی فرآیند ساخت دست‌یافت. به این منظور، در این پژوهش ضمن سنتز پودر β -آلومینا، تأثیر پارامترهای موثر بر رفتار چگالش سرامیک β -آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است. پودر β -آلومینا با روش زتا سنتز و نمونه‌های خام با روش پرس تک محوره شکل داده شد و در دماها و زمان‌های گوناگون زینتر گردید. از پراش پرتو اشعه ایکس برای تعیین فازهای تشکیل شده و از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی میکروساختار نمونه‌ها به همراه اندازه‌گیری دانسیته برای بررسی رفتار چگالش استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که میکروساختار سرامیک β -آلومینا به شدت وابسته به شرایط زینترینگ می‌باشد. افزایش زمان زینترینگ، منجر به کاهش دانسیته و غیر یکنواختی در میکروساختار نمونه‌ها گردید. شرایط بهینه برای زینترینگ الکترولیت β -آلومینا دمای 1620 درجه سانتی‌گراد به مدت 15 دقیقه برای دست‌یابی به دانسیته بیش از 99 درصد تئوری، با میکرو ساختار یکنواخت، بدون رشد دانه افراطی و عدم تشکیل میکرو ساختار دوگانه و درصد فاز β -Al₂O₃ بیش از 99 درصد، تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: β -آلومینا، روش زتا، زینترینگ، سنتز، میکروساختار.

1- دانشجوی دکتری بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.
2- استاد، هیئت علمی بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.
* - نویسنده مسئول مقاله: paaydar@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

مشکلات زیست محیطی از جمله گازهای گلخانه‌ای در کنار منابع غیر قابل تجدید سوخت‌های فسیلی دلیل افزایش تمایل برای استفاده از سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی می‌باشد که انرژی اضافه را ذخیره و در مواقع نیاز آن را بارگذاری می‌کند. یکی از این فناوری‌ها بر پایه الکترولیت جامد بوده که به صورت انتخابی اجازه انتقال یون سدیم بین الکترود مثبت (سولفور مذاب) و منفی (سدیم مذاب) را می‌دهد. الکترولیت جامد که به صورت گسترده استفاده می‌شود بر پایه بتا آلومینا می‌باشد که این باتری‌ها سدیم سولفور نامیده می‌شود. به دلایل بازدهی بالا، دانسیته انرژی بالا و توانایی ذخیره انرژی برای چندین ساعت، این باتری‌های مورد توجه قرار گرفته‌اند و پیشرفت‌های قابل توجه در فناوری این نوع باتری‌ها در طی چند دهه اخیر بدست آمده است. هدایت یون سدیم الکترولیت جامد بتا آلومینا به دلیل دوفاز β - Al_2O_3 و β - Al_2O_3 می‌باشد. هدایت یونی فاز β - Al_2O_3 بیش‌تر از فاز β - Al_2O_3 می‌باشد، اما این فاز در سیستم دوتایی Al_2O_3 - Na_2O ناپایدار بوده و در دماهای بالاتر از 1400°C تجزیه می‌شود. بنابراین، از اکسید منیزیم و اکسید لیتیم برای پایداری فاز β - Al_2O_3 استفاده می‌شود [1 و 2]. ترکیب β - Al_2O_3 با روش‌های گوناگونی از جمله واکنش حالت جامد، سل-ژل و سنتز احتراقی سنتز می‌شود [3-7]. در روش واکنش حالت جامد موسوم به زتا، آلومینات سدیم و آلومینات لیتیم به صورت جداگانه از راه کلسیناسیون پودرهای آلومینا، کربنات سدیم و کربنات لیتیم سنتز و بر اساس ترکیب شیمیایی β - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_{1.67}\text{Al}_{10.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_{17})$ آلومینات‌ها با هم مخلوط می‌شوند. درجه همگن بودن پودر مواد اولیه تأثیر زیادی بر سرعت تشکیل فاز β - Al_2O_3 دارد. در روش سنتز زتا، پایدارکننده Li_2O به صورت ترکیب $\text{Li}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3$ استفاده می‌شود که در این حالت، مقدار $\text{Li}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3$ مصرفی نسبت به Li_2CO_3 بیش‌تر خواهد بود و توزیع یکنواخت‌تری از یون‌های Li^+ در مخلوط بدست می‌آید. چون آلومینات لیتیم یوتکتیک‌هایی با نقطه ذوب پایین با NaAlO_2 و Al_2O_3 (1450°C) تشکیل می‌دهد که می‌تواند مسیر نفوذ سریع فراهم کند [8]. در طی فرآیند زینترینگ، در دماهای بالاتر از

1450°C ، تبدیل فاز β - Al_2O_3 به β - Al_2O_3 ، چگالش و رشد دانه معمولاً از راه زینترینگ فاز مایع به صورت همزمان رخ می‌دهد. هدف از انجام فرآیند زینترینگ، دستیابی به بیش‌ترین چگالش و تبدیل فاز و کنترل رشد دانه می‌باشد. برای کمینه کردن تبخیر اکسید سدیم، مدت زمان ماندگاری در دمای زینترینگ کم انتخاب می‌شود و نمونه خیلی سریع از دمای انجام فرآیند زینترینگ عبور داده می‌شود، بنابراین یک مرحله آیل پس از زینترینگ در دمای پایین‌تر (1300 - 1500°C) برای تثبیت تبدیل فاز و از این رو، کاهش مقاومت یونی لازم است و به این صورت، از هرگونه رشد افراطی دانه¹ جلوگیری می‌شود [1]. ریزساختار β -آلومینا پس از زینترینگ به گونه معمول به صورت دوگانه شامل دانه‌های بزرگ (50 - $500\mu\text{m}$) درون یک ماتریس ریز دانه (کمتر از $10\mu\text{m}$) می‌باشد که البته می‌توان از رشد دانه افراطی با کاهش زمان زینترینگ در دمای بالا جلوگیری نمود [1 و 2]. هدایت یونی مناسب الکترولیت β -آلومینا مستلزم دستیابی به درصد فاز β - Al_2O_3 بالا، میکروساختار یکنواخت و دانسیته بالا در طی فرآیند سنتز پودر و ساخت الکترولیت β -آلومینا می‌باشد. پارامترهای زینترینگ و ریزساختار تأثیر زیادی بر رفتار هدایت الکتریکی الکترولیت‌های جامد دارد [1 و 9]. هدف از این پژوهش، سنتز پودر β - Al_2O_3 با روش زتا و ساخت نمونه‌های دیسکی شکل با روش پرس تک محوره و بررسی اثر فشار پرس و پارامترهای زینترینگ شامل دما و زمان بر رفتار چگالش الکترولیت β -آلومینا برای تعیین شرایط بهینه برای دستیابی به خصوصیات مناسب شامل میکروساختار یکنواخت و درصد فاز β - Al_2O_3 بالا می‌باشد.

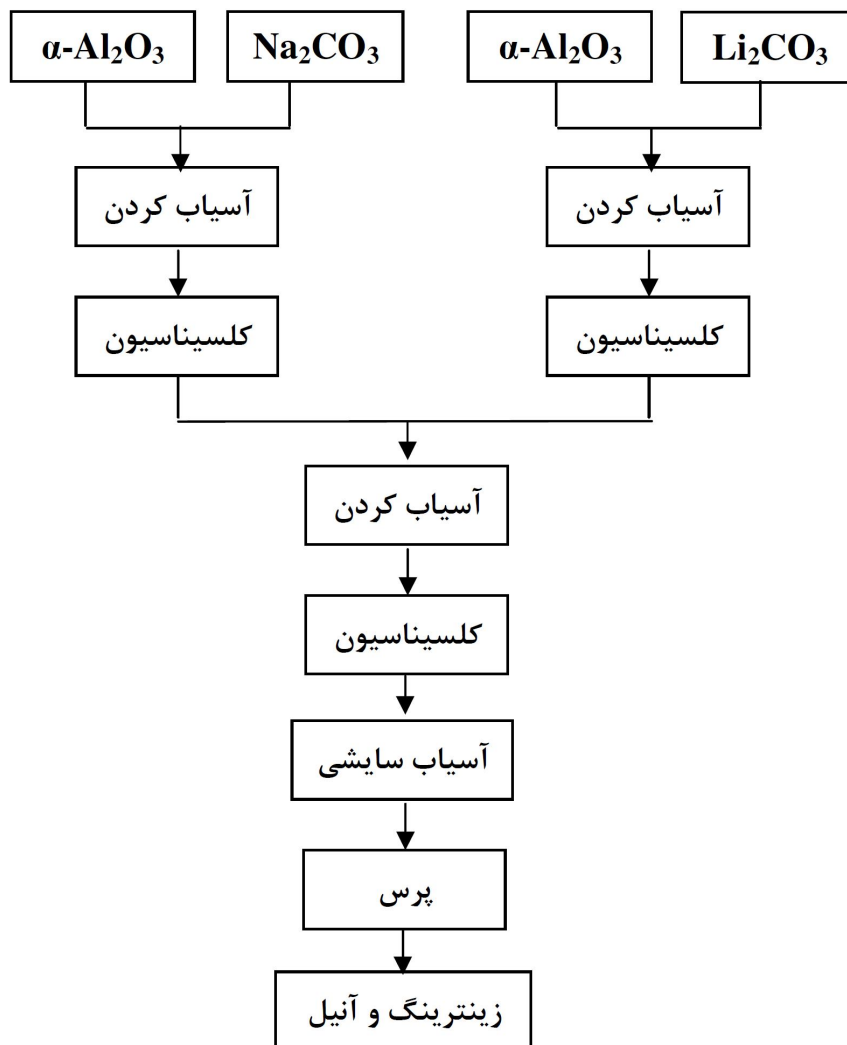
مواد و روش‌ها

در این پژوهش ترکیب β -آلومینا به روش زتا سنتز شد [8]. به این منظور، از مواد اولیه آلومینا با خلوص 99/6 درصد و کربنات سدیم و کربنات لیتیم مارک Carlo Erba با خلوص 99/9 درصد استفاده گردید. فلوجارت این فرآیند در شکل 1 آورده شده است. در این روش ابتدا، آلومینات لیتیم ($\text{Li}_2\text{O}.5\text{Al}_2\text{O}_3$) و آلومینات سدیم

¹-Exaggerated Grain Growth

محیط اتانول قرار گرفت. پس از عبور پودر خرد شده از الک مش 60 و گرانوله کردن آن، دیسک‌هایی با قطر 12mm و ضخامت 1mm با روش پرس تک محوره ساخته شد. برای تعیین اثر فشار، نمونه‌ها با اعمال فشارهای گوناگون پرس شدند. بمنظور کمینه کردن تلفات سدیم و جلوگیری از رشد افراطی دانه‌ها، فرآیند زینترینگ دو مرحله‌ای نمونه‌ها درون پودر $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ انجام شد. نمونه‌ها در دماها و زمان‌های گوناگون زینتر و در حین سرد شدن در دمای 1450°C به مدت 45 دقیقه آنیل شدند. فرآیند آنیل برای تثبیت فاز $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ انجام گرفت.

($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.4\text{Al}_2\text{O}_3$) از راه واکنش حالت جامد سنتز شدند. برای این منظور، کربنات لیتیم و کربنات سدیم به ترتیب با آلومینا در محیط اتانول مخلوط و پس از خشک کردن در دمای 90°C ، در دمای 1250°C به مدت 2 ساعت کلسینه شدند. بر اساس ترکیب شیمیایی $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_{1.67}\text{Al}_{10.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_{17}$)، آلومینات لیتیم و آلومینات سدیم در محیط اتانول مخلوط و پس از خشک کردن، در دمای 1300°C به مدت 2 ساعت کلسینه شدند. بمنظور کاهش اندازه ذرات، پودر حاصل از عملیات کلسیناسیون به مدت 6 ساعت تحت آسیاب سایشی با سرعت 400 دور بر دقیقه با گلوله‌های زیرکونیایی در



شکل ۱- فلوجارت روش زتا بکار رفته در این پژوهش [۸].

زینترینگ سینتیک رشد دانه خیلی سریع تر از سرعت تبدیل فاز می‌باشد، بنابراین، توصیه شده است فرآیند آنیل در دمایی کم‌تر از دمای زینترینگ بمنظور تبدیل فاز β - Al_2O_3 به فاز β'' - Al_2O_3 بدون رشد دانه انجام پذیرد [11]. با استفاده از فرمول 1 مقدار فاز β'' - Al_2O_3 در نمونه زینتر و آنیل شده بیش از 99 درصد محاسبه شد. مقدار فاز β'' - Al_2O_3 در طی آنیل نسبت به پودر کلسینه شده در حد 20 درصد افزایش یافت.

شکل 4، توزیع اندازه ذرات پودر کلسینه شده پس از آسیاب سایشی را نشان می‌دهد که بر اساس آن میانگین اندازه ذرات در حد 140nm و توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک می‌باشد. برای تعیین فشار بهینه برای ساخت نمونه‌های مناسب، تغییرات دانسیته نمونه‌های خام با فشار پرس در شکل 5 آورده شده است. بر اساس شکل با افزایش فشار پرس، دانسیته خام به دلیل فشردگی بیش‌تر، ایجاد قفل‌های مکانیکی بهتر و کاهش ضخامت نمونه‌های خام، افزایش می‌یابد. بیش‌ترین چگالی خام معادل 60 درصد چگالی تئوری ($3/28\text{g/cm}^3$) در فشار پرس 300MPa بدست آمد. با افزایش بیش‌تر فشار پرس نمونه‌ها دچار عیب لایه‌ای شدن می‌گردید.

برای بررسی تأثیر دمای زینترینگ بر روند چگالش نمونه‌ها، با توجه به محدوده دمایی زینترینگ گزارش شده در مقاله‌ها، نمونه‌ها در سه دمای 1520°C ، 1570°C و 1620°C به مدت 15 دقیقه زینتر شدند [12، 13]. دانسیته نمونه‌ها بر حسب دمای زینتر در زمان ثابت 15 دقیقه که در شکل 6 ارایه شده است، نشان می‌دهد که با افزایش دما دانسیته نمونه‌ها به دلیل تأثیر قابل توجه دما بر فرآیند نفوذ، افزایش می‌یابد. در این شرایط بیش‌ترین دانسیته $3/25\text{g/cm}^3$ (99 درصد دانسیته تئوری) [1] مربوط به دمای 1620°C تعیین شد.

بر اساس تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های اچ حرارتی شده در شکل 7، میکروساختار نمونه‌ها به صورت دانه‌هایی میله‌ای شکل با دو سایز ریز و درشت می‌باشد که با افزایش دمای زینترینگ، رشد دانه صورت گرفته و همزمان با آن تعداد دانه‌های ریز کاهش یافته و ساختار به سمت یکنواختی بیش‌تر پیش رفته است.

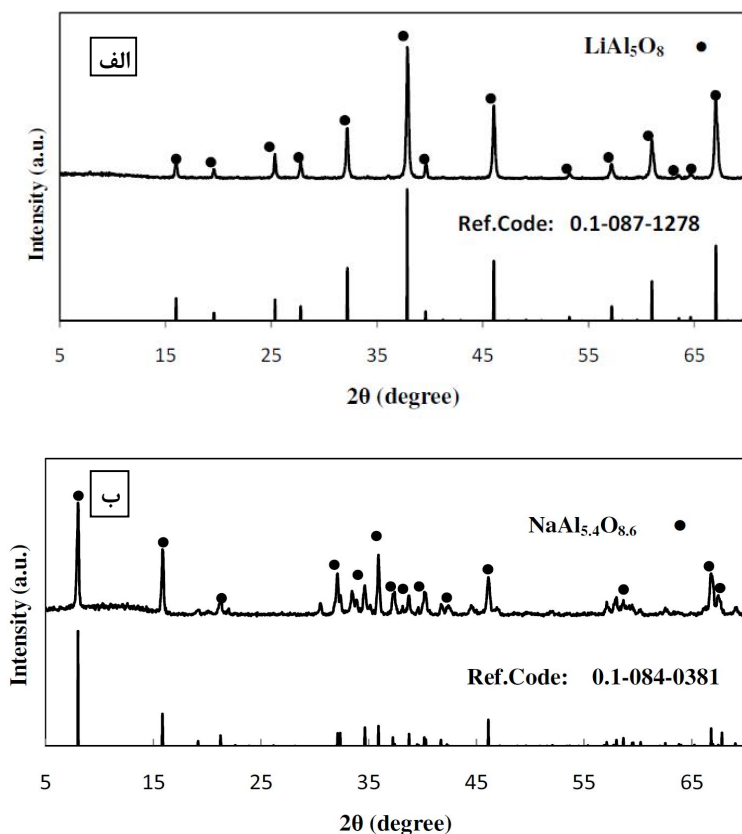
برای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات پودر از دستگاه PSA¹ با تابش نور لیزر با طول موج 654nm استفاده شد. با دستگاه پراش اشعه x (XRD) تشعشع $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج $1/5419^\circ\text{A}$ ساخت شرکت Brucker آلمان، بررسی فازها صورت گرفت. برای شناسایی فازهای ثبت شده و شدت نسبی پیک‌ها از نرم افزار X'Pert HighScore استفاده گردید. دانسیته نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C-373 اندازه گیری شد. ریخت شناسی و ریز ساختار نمونه‌های زینتر شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Oxford بررسی گردید. برای این منظور، سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سنباده 3000 و خمیر الماسه برای دستیابی به سطح آینه‌ای، پولیش و در دمای 1580°C به مدت 30 دقیقه اچ حرارتی گردید.

نتایج و بحث

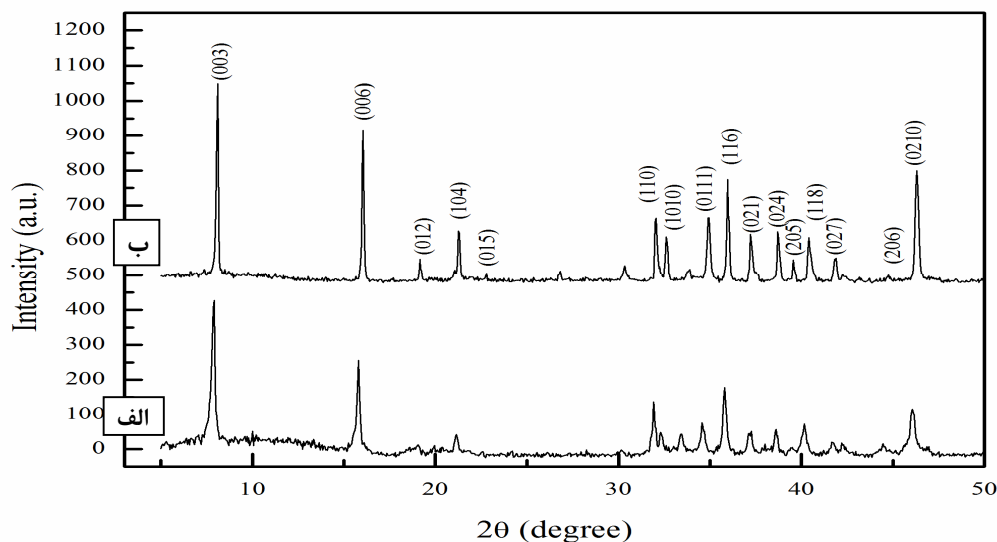
شکل 2، الگوهای XRD پودرهای آلومینات لیتیم و آلومینات سدیم سنتز شده، در دمای 1250°C به مدت 2 ساعت را نشان می‌دهد. مقایسه آن‌ها با الگوهای مرجع، بیان‌گر تشکیل فازهای مورد نظر است. الگوهای XRD پودر کلسینه شده در دمای 1300°C به مدت 2 ساعت و نمونه زینتر شده در دمای 1620°C به مدت 15 دقیقه و آنیل شده در دمای 1450°C به مدت 45 دقیقه در شکل 3 آورده شده است که بیان‌گر تشکیل فاز β'' - Al_2O_3 مطابق با کد مرجع 01-084-0210 می‌باشد. صفحات (0210) در زاویه $2\theta = 45.90^\circ$ مربوط به فاز β'' - Al_2O_3 و صفحات (206) در زاویه $2\theta = 44.50^\circ$ مربوط به فاز β - Al_2O_3 می‌باشد. با استفاده از فرمول 1 می‌توان مقدار فاز β'' - Al_2O_3 را بدست آورد [10]. در این رابطه $I_{\beta''}$ و I_{β} به ترتیب شدت پیک‌ها در زاویه‌های $45/9$ و $44/5$ درجه می‌باشد.

فرمول (1) $f(\beta'') = (0.85I_{\beta''}/0.85I_{\beta''} + I_{\beta}) \times 100$
مقدار فاز β'' - Al_2O_3 در پودر کلسینه شده حدود 80 درصد حجمی محاسبه شد. با مقایسه الگو XRD پودر کلسینه شده با نمونه زینتر شده (شکل 3) مشخص می‌گردد که شدت پیک‌های فاز β'' - Al_2O_3 افزایش و برای فاز β - Al_2O_3 کاهش یافته است. از آن‌جا که در دمای

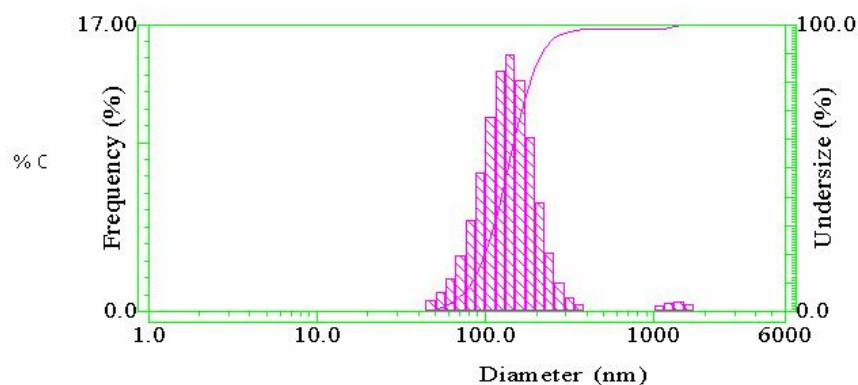
¹ - Particle Size Analyzers



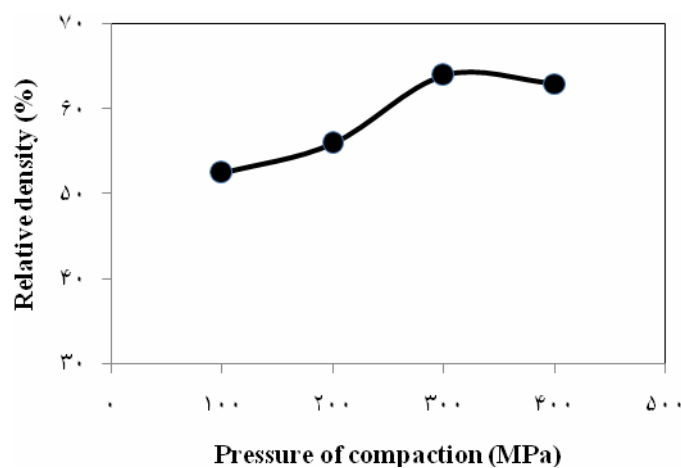
شکل ۲- الگوهای XRD پودرهای الف) آلومینات لیتیم و ب) آلومینات سدیم سنتز شده در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت.



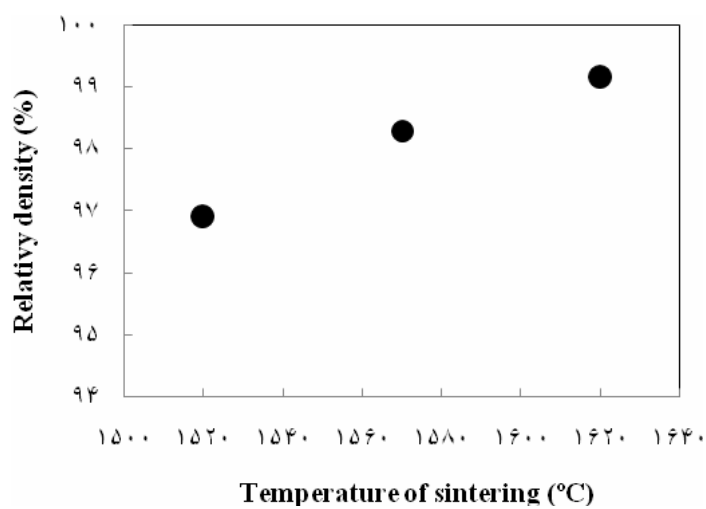
شکل ۳- الگو XRD الف) پودر $\beta\text{-AlOOH}$ کلسینه شده در دمای 1300°C به مدت ۲ ساعت و ب) نمونه زینتر شده در دمای 1620°C به مدت ۱۵ دقیقه و آنیل شده در دمای 1450°C به مدت ۴۵ دقیقه.



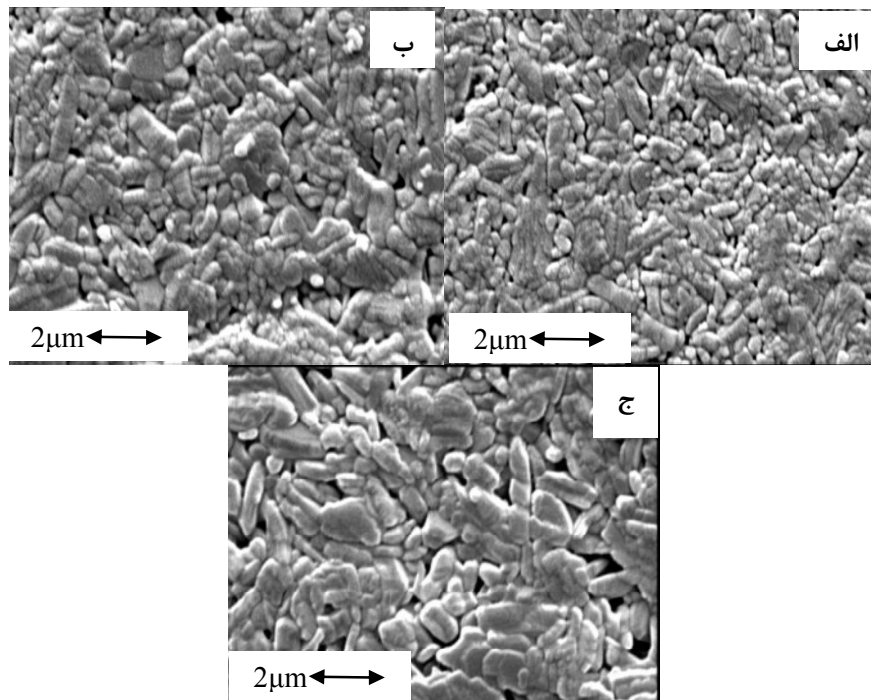
شکل ۴- توزیع اندازه ذرات پودر کلسینه شده پس از آسیاب سایشی به مدت ۶ ساعت.



شکل ۵- تغییرات دانسیته نمونه های خام با فشار پرس.



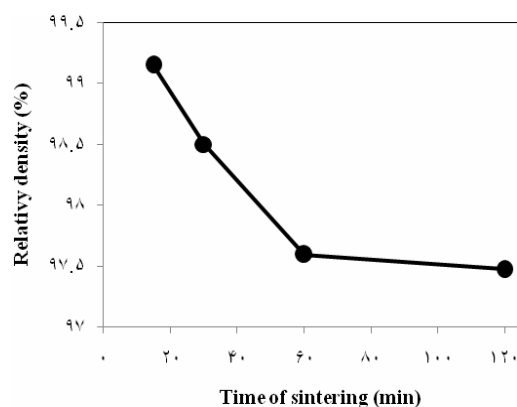
شکل ۶- تغییرات دانسیته نمونه‌های زینتر شده در دماهای گوناگون در زمان ثابت ۱۵ دقیقه.



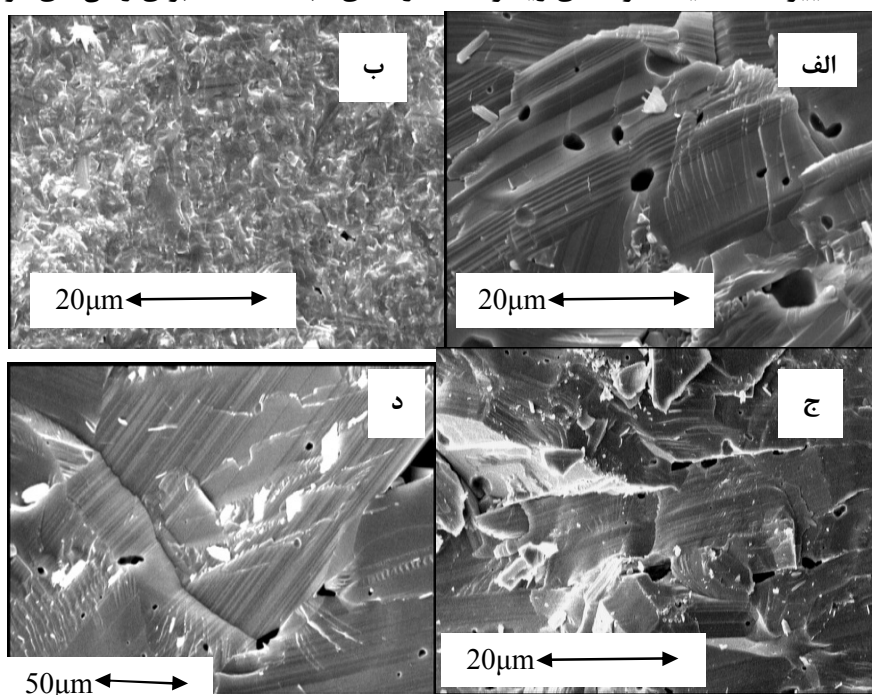
شکل ۷- تصاویر SEM ترمال اچ نمونه‌های زینتر شده در دماهای الف) 1520°C ، ب) 1570°C و ج) 1620°C به مدت ۱۵ دقیقه.

نمونه‌ها باشد. توزیع اندازه ذرات گسترده پودر اولیه و حضور فاز مایع در طول فرآیند زینترینگ، دلایل ایجاد میکروساختار دو گانه در فرآیند زینترینگ سرامیک‌ها عنوان شده است [14]. با توجه به توزیع نسبتاً باریک اندازه ذرات پودر (شکل ۴) و هم‌چنین میکروساختار متراکم، شکل ۹ الف، حضور فاز مایع در طی زینترینگ و افزایش مقدار آن با افزایش زمان زینترینگ می‌تواند دلیل اصلی در ایجاد میکروساختار دوگانه در این تحقیق باشد. مطابق نتایج به دست آمده، میکروساختار سرامیک $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ به شدت وابسته به شرایط زینترینگ می‌باشد، به گونه‌ای که با تغییر اندکی در زمان زینترینگ، تغییرات شدیدی در میکروساختار ایجاد می‌شود. به این ترتیب شرایط بهینه برای زینترینگ سرامیک $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، دمای 1620°C و زمان ۱۵ دقیقه برای دستیابی به دانسیته بالا و میکروساختار یکنواخت تعیین شد.

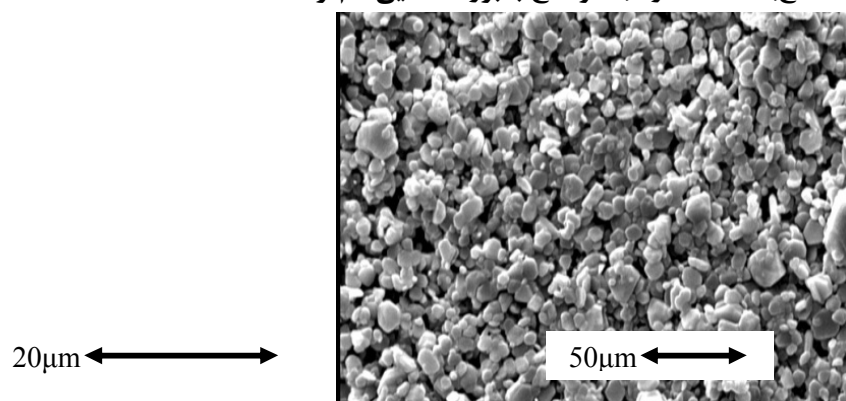
شکل ۸، روند تغییرات دانسیته نمونه‌های زینتر شده در دمای ثابت 1620°C برای زمان‌های ۱۵ و ۳۰ دقیقه، یک و دو ساعت را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان، دانسیته نمونه‌ها کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را می‌توان با توجه به تصاویر SEM توجیه کرد. در شکل ۹ تصاویر SEM سطح مقطع شکست نمونه‌های زینتر شده در دمای ثابت 1620°C و زمان‌های گوناگون آورده شده است. این کاهش دانسیته می‌تواند به دلایل رشد افراطی دانه‌ها و ایجاد ساختار متخلخل (شکل ۹ د) در اثر افزایش زمان زینترینگ و افزون بر آن، افزایش تلفات اکسید سدیم با افزایش زمان زینترینگ باشد. تصاویر اچ حرارتی نمونه زینتر شده در دمای 1620°C به مدت ۳۰ دقیقه با دو بزرگ‌نمایی متفاوت در شکل ۱۰، بیان‌گر یک میکروساختار دو گانه شامل توزیع دانه‌های بزرگ میله‌ای و چند وجهه‌ای درون زمینه‌ای ریز دانه با اندازه تقریباً ۲ میکرومتر می‌باشد. نا یکنواختی در میکروساختار می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش دانسیته



شکل ۸- تغییرات دانسیته نمونه های زینتر شده در دمای ثابت 1620°C برای زمان های گوناگون.



شکل ۹- تصاویر SEM سطح شکست نمونه های زینتر شده در دمای 1620°C برای زمان های الف) ۱۵ دقیقه، ب) ۱ ساعت، ج) ۲ ساعت و د) نمونه ج با بزرگ نمایی کم تر.



شکل ۱۰- تصاویر SEM ترمال اچ شکست نمونه زینتر شده در دمای 1620°C به مدت ۳۰ دقیقه با دو بزرگ نمایی متفاوت.

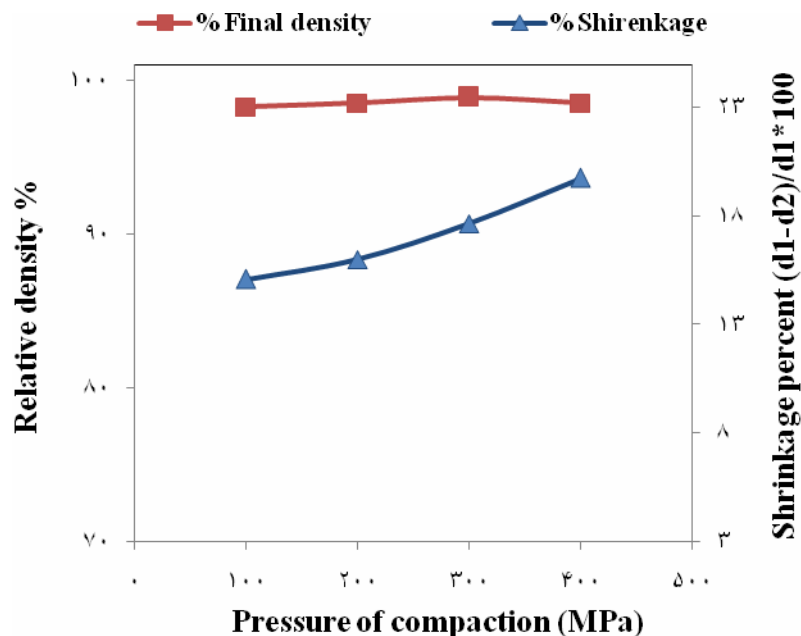
پودر سنتز شده حاوی 80 درصد فاز $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ بود. اندازه ذرات پودر $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ با عملیات آسیاب سایشی به مدت 6 ساعت تا حدود 140nm کاهش یافت و با پرس تک محوره نمونه‌های دیسکی شکل با فشار پرس گوناگون تهیه و رفتار چگالش آنها در دماها و زمان‌های گوناگون زینترینگ مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش دمای زینترینگ تا 1620°C ، دانسیته نمونه‌ها افزایش و با افزایش زمان زینترینگ از 15 دقیقه، به دلایل رشد دانه افراطی، عدم امکان ایجاد میکرو ساختار همگن و اتلاف اکسید سدیم دانسیته نمونه‌ها کاهش یافت. با افزایش فشار پرس تا 300MPa دانسیته خام افزایش، ولی دانسیته نهایی نمونه‌های زینتر شده تقریباً مستقل از فشار پرس بود. بر اساس نتایج بدست آمده از این پژوهش، با زینتر نمودن سرامیک $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای 1620°C به مدت 15 دقیقه و آنیل در دمای 1450°C به مدت 45 دقیقه می‌توان به نمونه‌هایی با دانسیته بیش از 99 درصد دانسیته تئوری با میکرو ساختار یکنواخت و درصد فاز $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ بیش از 99 درصد دست یافت.

تغییرات مقدار درصد انقباض قطری و دانسیته نهایی نمونه‌های پرس شده با فشارهای گوناگون، زینتر شده در دمای 1620°C به مدت 15 دقیقه، در شکل 11 آورده شده است. مطابق نتایج حاصل شده، میزان انقباض قطری نمونه‌های دیسکی با افزایش فشار پرس از 15 به 20 درصد افزایش یافت و تغییرات دانسیته نهایی نمونه‌ها با تغییر فشار پرس به صورت چشم‌گیر نبود.

به این ترتیب، بر اساس نتایج بدست آمده می‌توان با زینترینگ نمونه‌های $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای 1620°C به مدت 15 دقیقه به دانسیته‌ای بیش از 99 درصد دانسیته تئوری، با ساختار یکنواخت، بدون رشد افراطی دانه و عدم تشکیل میکرو ساختار دوگانه و درصد فاز $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ معادل 99 درصد، برای استفاده به عنوان الکترولیت باتری-های سدیم سولفور، دست یافت.

نتیجه گیری

در این پژوهش، پودر $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ با روش زتا در دمای کلسیناسیون 1300°C به مدت 2 ساعت سنتز گردید.



شکل 11- تغییرات درصد انقباض قطری و دانسیته نهایی نمونه‌های زینتر شده در دمای 1620°C به مدت 15 دقیقه با فشار پرس.

References

- 1- J. L. Sudworth and A. R. Tilley, The Sodium Sulphur Battery, p. 33, Chapman and Hall, London, 1985.
- 2- L. Xiaochuan, X. Guanguang, P. John and Y. Zhenguo, "Advanced Materials for Sodium-Beta Alumina Batteries: Status, Challenges and Perspectives", Power Sources, Vol. 195, pp. 2431-2442, 2010.
- 3- T. Oshima, M. Kajita and A. Okuno, "Development of Sodium-Sulfur Batteries", Applied Ceramic Technology, Vol. 1, pp. 269-276, 2004.
- 4- V. Jayaraman, T. Gnanasekaran and G. Periaswami, "Low-temperature synthesis of β -Aluminas by a Sol-Gel technique", Materials Letters, Vol. 30, pp. 157-162, 1997.
- 5- A. Mali and A. Petr, "Synthesis of Sodium - Alumina powder by Sol-Gel Combustion", European Ceramic Society, Vol. 32, pp. 1229-1234, 2012.
- 6- S. Sartori, A. Martucci, A. Muffato and M. Guglielmi, "Sol-gel synthesis of Na- beta- Al_2O_3 Powders", European Ceramic Society, Vol. 24, pp. 911-914, 2004.
- 7- T. Mathews, "Solution Combustion Synthesis of Magnesium Compensated Sodium- β -aluminas", Materials Science and Engineering B, Vol. 78, pp. 39-43, 2000.
- 8- K. Lee, S. Lee, D. Lee and S. Lim, "Phase formation of Na-Beta-Alumina Synthesized by Double Zeta Process," Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, pp. 829-837, 2013.
- 9- ز. شرافت و م. پایدار، "بررسی تاثیر افزودنی اکسید مس بر روند زینترینگ، ریز ساختار و هدایت پروتونی ترکیبات زیرکونات باریم،" مجله مواد نوین، سال 1 شماره 4، ص 75-85، تابستان 1390.
- 11- A. I. Sitnikov, G. B. Telnova, L. I. Shvorneva, A. Yu. Fedotov and K. A. Solntsev, Study of the Thermomechanical Properties of a Ceramic Based Sodium Polyaluminate with the Structure of Na- β -Alumina", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 53, No. 5, January, 2013.
- 12- A.V. Virkar and S.R. Gordon, "Fracture Properties of Poly Crystalline Lithia – Stabilized β -Alumina", American Ceramic Society, vol. 60, pp.58-61, 1977.
- 13- Y. Sheng and P. Nicholson, "Microstructural development of a ZrO_2 -Na- β - Al_2O_3 composite", Materials Science, Vol. 23, pp. 982-986, 1988.
- 14- M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, pp. 334, CRC Press, 2002.