

«Сейфуллин окулары – 18(2): «XXI ғасыр ғылымы – трансформация дәуірі» халықаралық ғылыми -практикалық конференция материалдары = Материалы международной научно-практической конференции «Сейфуллинские чтения – 18(2): «Наука XXI века - эпоха трансформации» - 2022 .- Т.І, Ч.IV. – С.264-266

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗОВОГО СИНТЕЗА

Ногай А.С., д.ф-м.н., профессор
Ускенбаев Д.Е., PhD, ассоциированный профессор
Ногай А.А., PhD, старший преподаватель
НАО «Казахский агротехнический университет им. С. Сейфуллина»

В настоящее время актуальным является разработка эффективных натрий-ионных аккумуляторов (НИА) [1]. К настоящему времени установлено, что перспективным катодным материалом для НИА является $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Структура $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ относится к структурному типу NASICON, которая обладает трехмерным ромбоэдрическим кристаллическим каркасом $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ и полиэдрами А- В-типа. Для $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно частичное заполнение пустот кристаллического каркаса В-типа. Также $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ можно отнести к перспективным катодным материалом для НИА. Катод на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ может обеспечить в НИА энергоёмкость $\sim 110 \text{ мАч/г}^{-1}$, а также устойчивое циклирование и малое изменение объема при электрохимических процессах.

Кристаллический каркас $\beta\text{-Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ при комнатной температуре имеет орторомбическую сингонию (пр. гр. *Pbcn*,) и слоистую структуру. Для кристаллического каркаса $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ характерно наличие двумерных слоев из цепочек, соединенных по вершинам биоктаэдров $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{F}_3$ вдоль направления [1], соединенных тетраэдрами PO_4 по направлению [1]. Для катионов натрия характерной траекторией диффузии является пространство между слоями кристаллического каркаса.

Известно, что свойства орто- и фторидофосфатов зависят от термодинамических условий при синтезе материалов. Наиболее распространенным методом синтеза поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ является метод твердофазного синтеза

Целью настоящей работы является установить влияние термодинамических факторов на получение поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ методом твердофазного синтеза.

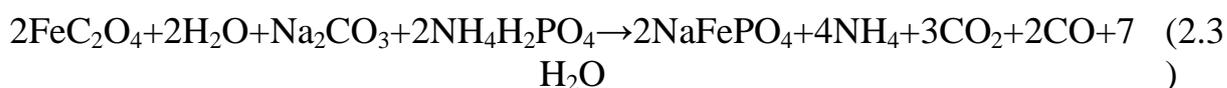
Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ были получены методом твердофазного синтеза.

Синтез образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ осуществляли из следующих реактивов: Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fe_2O_3 (марки ЧДА). Твердофазный синтез протекал по следующей реакции:



Исходными реактивами служили оксиды, соли карбоната натрия и фосфата аммония: Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaF , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, все реактивы марки "Ч.Д.А."

Получение поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ было осуществлено твердофазным синтезом с использованием смеси реагентов, взятых в стехиометрических соотношениях. Синтез проводили в две стадии:



Технологические режимы синтеза образцов: $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (синтезированный при гидростатическом давлении $P=2 \times 10^5$ Па) и монокристалл $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ (синтезированный из расплава) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические режимы синтеза поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$

Образец	1-й отжиг		2-й отжиг	
	T, К	t, ч	T, К	t, ч
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	870	8	970	8
$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	870	8	910	16

Для полного и быстрого протекания реакций в твёрдой фазе необходимо было обеспечить высокую степень дисперсности реагирующих (частиц) компонентов. Поэтому смеси исходных оксидов тщательно растирались в среде этилового спирта в агатовой ступке, прессовались в таблетки и обжигались в муфельной печи (СНОЛ 8.2–1100). Вес шихты перед синтезом обычно составлял от 2 до 5 г. Требуемая температура и режим обжига контролировалось программным устройством. Причем, второй отжиг состава $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ проводился в среде аргона, из-за высокой реакционной активности фтора.

Известно, что качество и свойства поликристаллических образцов значительно зависят от термодинамических условий синтеза (температуры, температурного режима обжига, нагрева и охлаждения, а также от давления),

т.е. от условий, при которых формировалась кристаллическая структура составов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

Данные о том, что $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ могут кристаллизоваться, как в моноклинной α -фазе [2], так и в ромбоэдрической β -фазе [3], т.е. формировать структуру сильно деформированной формы в α -фазе, так и в частично деформированной форме в β -фазе. Вероятно, причиной неоднозначности получения кристаллических структурных форм $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при синтезе является термодинамический фактор, влияющий на условия кристаллизации [4].

Известно, что на величину переохлаждения ΔT оказывает влияние скорость охлаждения (v). В процессе кристаллизации происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации $Q_{\text{кр}}$ (уменьшение энтальпии), что приводит к ускорению переохлаждения. За счёт уменьшения скорости охлаждения (v), можно компенсировать рассеивание теплоты в пространство $Q_{\text{р}}$, и тогда температура кристаллизации останется постоянной. Отсюда следует, что кристаллизация образцов при более низких степенях переохлаждения ΔT и скоростях охлаждения v , обеспечивает получение кристалла с более высокой симметрией.

Синтезированные поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ имели темно-коричневую окраску, а $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ имел бледно-розовый цвет. Оба образца представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм.

Рентгенографическими измерениями были установлены однофазность приготовленных образцов.

В данной работе установлены оптимальные термодинамические условия для кристаллизации равновесных поликристаллов с $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Для получения поликристаллов с более высокой симметрией кристаллической решеткой необходимо обеспечить низкую степень переохлаждения ΔT и низкую скорость охлаждения v .

Работа поддержана грантом AP14871881 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список использованной литературы

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам. Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16, №3. С. 122-150.
2. D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. et al. Phase transitions and ionic conduction in 3d skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: A = Li, Na, Ag, K; M = Cr, Fe // Solid State Ionics. – 1983. – Vol. 10. –P. 851-858.
3. Belokoneva E.L., Ruchkina E.A., Dimitrova O.V. et al. New trigonal $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ phase: Synthesis and crystal structure. // Russ. J. Inorg. Chem. –2002. –Vol. 47, №9. –P. 1297-1300.

4. Физическое материаловедение: учеб. под ред. Б.А. Калина. – М., 2008.
– Т. 6. ч. 2. – 604 с.