

« М.А.Гендельманнның 110 жылдығына арналған «Сейфуллин окулары–19» халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының материалдары = Материалы международной научно-практической конференции «Сейфуллинские чтения – 19», посвященной 110-летию М.А. Гендельмана». - 2023.- Т.1, Ч. V.- С. 145-147.

УДК 621.384.327

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,06$) И ИХ ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

*Толеугалиев Д. Д. магистрант 1 курса,
Ногай А.А. PhD, старший преподаватель,
Ногай А.С. д.ф-м.н, профессор,
Ускенбаев Д.Е. PhD, ассоциированный профессор*

*Казахский агротехнический исследовательский университет им. С.
Сейфуллина, г. Астана*

Актуальность исследования кристаллов из семейства NASICON связана с тем, что они обладают практически ценными свойствами и уже исследуется возможность их использования, как конструкционных материалы для натрий ионных аккумуляторов (НИА)[1]. Например, ряде работ [2-4] сообщается о возможности повышения энергетических параметров аккумуляторов путем использования $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве электродного материала [2-4]. Близким изоструктурным аналогом к $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ [5, 6]. Особенностью этих образцов является то, что они обладают дипольным упорядочением при низких температурах и суперионной проводимостью при высоких температурах.

Получение поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ (в интервале $x=0 - 0,06$) было осуществлено твердофазным синтезом по керамической технологии (из шихты: $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2(x-1)\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2x\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, взятых в стехиометрических соотношениях) путем двухстадийного обжига. Первый отжиг проводили при 870 К, а второй при 1070 К с дополнительными гомогенизирующими перетираниями.

Фазовая принадлежность и структурные параметры синтезированных образцов твердых растворов были исследованы рентгенографическими методами порошка на дифрактометре ДРОН - 3 (CuK_α - излучение).

Определение ионной проводимости кристаллитов поликристаллических образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и образцов твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,06$) проводили методом импедансной спектроскопии с помощью импеданс-метров ВМ – 507 и ВМ – 538 в интервале температур 295 – 573 К и в диапазоне частот $5 - 5 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5 - 10^7$ Гц соответственно. Для создания электродов на образцы наносили палладий, которые рассматривались как идеально блокирующие электроды.

Поликристаллические образцы твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{PO}_4$ в интервале концентрации $x=0 - 0.06$ представляли собой таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Рентгенографическими измерениями была установлена однофазность приготовленных образцов. Нами было установлено, что элементарная ячейка поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре имеют моноклинно-искаженную структуру (пр. гр. $C2/m$) с параметрами: $a = 15.125 \text{ \AA}$, $b = 8,726 \text{ \AA}$, $c = 21,571 \text{ \AA}$, $\gamma=90.19^\circ$. Также рентгенографически было установлено, что параметры структуры и объем элементарной ячейки синтезированных образцов твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ в концентрационном интервале $x = 0 - 0,06$.

Исследование температурной зависимости ионной проводимости кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,06$) были проведены импедансным методом. Согласно [5] импедансный метод позволяет определить проводимость кристаллитов поликристалла из анализа комплексного сопротивления $Z^*(\omega)$ образца при его взаимодействии с гармоническим электрическим сигналом.

Для кристаллитов поликристалла $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ зависимость $\sigma(T)$ характеризуется тремя линейными участками с различными значениями проводимости и энергии активации, разделенные наклонными линиями, соответствующие температурам фазовых переходов $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ и $T_{\beta \rightarrow \gamma}$ для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Было установлено, что температурные зависимости электропроводности для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и отдельных составов твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,06$) можно описать уравнением Аррениуса, соответствующих каждой из трех фаз [6].

Особенно заметен скачок проводимости на зависимости $\sigma(T)$ при переходе из α - в β -фазу, а энергия активации снижается в β -фазе. Согласно работы [7] эти изменения связаны с частичным снятием моноклинных искажений кристаллического каркаса, приводящим к частичному разупорядочению натриевых диполей, которые заполняли полости кристаллического каркаса в α -фазе.

При фазовом переходе $T_{\beta \rightarrow \gamma}$ происходит скачок проводимости и снижение энергии активации, когда структура полностью переходит в ромбоэдрическую структуру $R\bar{3}c$, а катионы натрия полностью разупорядочены и равномерно распределены по свободным полостям кристаллического каркаса.

В целом характер температурной зависимости проводимости повторяется и для составов $x=0.01$; $x=0,02$; $x=0,03$; $x=0,06$. Следует отметить, что наблюдается не значительное, но последовательное увеличение проводимости в твердых растворах $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ α -фазы, а для β - и γ -фаз происходит постепенное снижение проводимости с повышением концентрации М-катионов хрома. Заметим, что для составов твердых растворов с концентрациями $x = 0.01$ и 0.02 характерно появление в α -фазе некоторого излома на зависимости $\sigma(T)$, которая может быть связана с фазовым переходом $T_{\alpha \rightarrow \alpha'}$, т.к. согласно работе [6] $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет четыре α -, α' -, β -, γ - фазы. С этой точки зрения экспериментально установленные

температуры фазовых переходов $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ в образцах твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ правильнее считать как фазовые переходы типа $T_{\alpha_i \rightarrow \beta}$.

Снижение проводимости твердых растворов $\text{Na}_3\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}(\text{PO}_4)_3$ в суперионных β - и γ -фазах можно связать с уменьшением среднестатистического канала проводимости в кристаллическом каркасе $\{[\text{Fe}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}\text{PO}_4]_3\}^{3\infty}$, вызванных локальными деформациями «сжатия» структуры при допировании меньшими M-катионами хрома, чем катионы железа.

Работа поддержана грантом АР14871881 Министерства науки и высшего образования РК.

Список использованной литературы

1. Ellis L.B., Linda F. Sodium and Sodium-ion Energy Storage Batteries Current Opinion Solid State Mater. [Text] Sci. 2012, V. 16, P. 168 – 177.

2. Y. Liu, Y. Zhou, J. Zhang, Y. Xia, T. Chen and Sh. Zhang. Monoclinic Phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance as Cathode Material in Sodium-Ion Batteries ACS Sustainable Chem. [Text] Eng, 2017, 5, P. 1306 - 1314.

3. Kuganathan N. and Chronos A. Defect Chemistry and Na-Ion Diffusion in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [Text] Cathode Material Materials. 2019, V. 12, P. 1348 - 1357. Materials (Basel). 2019 Apr; 12(8): 1348. Published online 2019 Apr 25. doi: 10.3390/ma12081348

4. Bih H., Bih L., Manoun B., Azdouz M., Benmokhtar S., Lazor P. J Raman Spectroscopic Study of the Phase Transitions Sequence in $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ at High Temperature [Text]. Journal of Molecular Structure. 2009 V. 936, P. 147.

5. Qiu Sh., Wu X, Wang M, Lucero M. and etc. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a low-cost and high-rate anode material for aqueous sodium-ion batteries [Text]. Nano Energy, 2019, 64, P. 103941–103948

6. Nogai A.S., Nogai A.A., Stefanovich S.Yu., Salichodza Zh.V., Uskenbaev D.E. Dipole Ordering and Ionic Conductivity in NASICON-Like Structures of the $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ Type [Text]. Solid State Physics, 2020, V 62, No. 8, P. 1216–1225.

7. Nogai A.S., Nogai A.A., Stefanovich S.Yu., Salichodza Zh.V., Uskenbaev D.E. Dipole Ordering and Ionic Conductivity in NASICON-Like Structures of the $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ Type [Text]. Solid State Physics, 2018, V. 60, No. 1, P. 23–39.