

Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 130-летию С. Сейфуллина = С. Сейфуллиннің 130 жылдығына арналған халықаралық ғылыми-практикалық конференциясының материалдары. - 2024. – Ч.ІІІ. - С. 309-313.

УДК 544.6.018.464(045)

ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ И РАСПЛАВНО-ЗАКАЛОЧНЫМ МЕТОДАМИ

*Рахимбай Д.Е., студент 4 курса,
Ногай А.С., д.ф-м.н, профессор
Казахский агротехнический исследовательский университет
им. С.Сейфуллина, г. Астана*

Статья посвящена синтезу композитных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с помощью твердофазного и расплавно-закалочного метода и исследованию их проводящих свойств. $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является перспективным катодным материалом для натрий ионных аккумуляторов (НИА), т.к. обладает хорошей структурной стабильностью, способностью обеспечивать высокую ионную проводимость по катиону натрия и безопасность в эксплуатации. Поликристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезированный твердофазным методом при использовании в качестве катода в СИБ имеет небольшую емкость обратимого разряда 61 мАч г⁻¹ при потенциале 3,5 В [1].

Для повышения ионно-проводящих и электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ в работе проведен синтез этого материала расплавно-закалочным методом. Также недостатком $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является отсутствие электронной проводимости. Для повышения электронной проводимости и улучшения электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были созданы композиты $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ путем добавления к фосфату натрия железа углеродных материалов.

Целью работы является изучено влияние твердофазного (1 тип) расплавно-закалочного (2 тип) методов при получении поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ на их ионно-проводящие свойства, а также влияние допирования улеграфитовых материалов на электронную проводимость композита $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$.

Методика синтеза и исследования поликристаллов

Поликристаллические образцы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы по традиционной керамической технологии и методом закалки в расплаве. Исходными реагентами служили оксиды, соли карбоната натрия и фосфата аммония: Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ марки «Ч.Д.А.». Стехиометрические составы реагентов (механически измельченные в планетарной мельнице, затем смесь прессовали в таблетки) предварительно отжигали в течение 2 часов при температуре 350 °С. Полученную, после отжига таблетку реагента подвергали измельчению и смесь вновь прессовали в таблетки.

Поликристаллы типа 1 получали путем двукратного обжига в муфельной печи на воздухе при температуре 600 °С и при температуре 800 °С с дополнительным гомогенизирующим измельчением. Получение поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ типа 2 методом закалки в расплаве проводили в два этапа. Сначала получали стеклообразные прекурсоры путем плавления при 950 °С смеси реагентов под действием тепловой энергии и энергии инфракрасного излучения (ИК) и резкого охлаждения или закалки расплава. Для получения композитов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в измельченный порошок ортофосфата натрия железа 1 и 2 типа были введены порошки углерода в количестве 1% от массовой доли вещества. Также для предотвращения окисления графита в процессе обжига вводились в смесь глицерин примерно 0,5 % от массовой доли вещества. После помола в планетарной мельнице и прессования образцов их обжиг проводили при температуре 700 °С в течение 2 часов в атмосфере аргона.

Структуры образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ - излучение). Ионно-проводящие свойства поликристаллических образцов измеряли импедансным методом с помощью прибора RLC 1001. Электронную проводимость образцов измеряли импульсным методом. В качестве блокирующих электродов использовали серебро, которое вжигалось с помощью серебряной пасты.

Результаты исследования и их обсуждение

Были приготовлены поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ темно-коричневого цвета, которые имели форму таблеток (диаметром 10 мм и толщиной 1 мм). После вторичного изотермического обжига прекурсоров 1 и 2 типа были получены поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, дифрактограммы которых представлены на рис. 1.

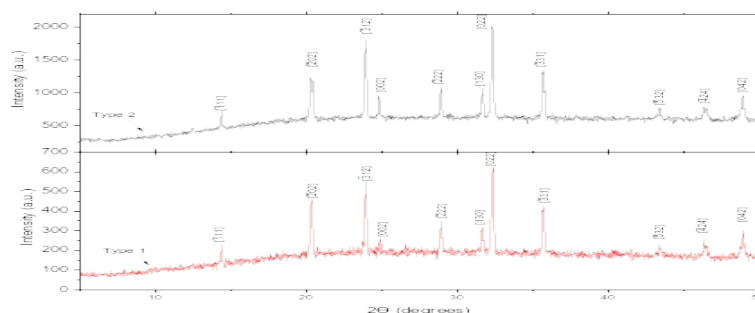


Рисунок 1 - Дифрактограммы поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 1 и 2 типов

Было установлено, что поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ обеих типов имеют моноклинно-искаженную сингонию пр. гр. $C2/m$. Очевидно, что поликристаллы 2 типа лучше кристаллизовались, т. к. имеют более интенсивные пики, чем образцы 1 типа (см. рис.1).

Проводимость и фазовые переходы поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Ионные проводимости поликристаллов обеих типов были измерены (в температурном интервале 25-300 °С) с помощью импедансного метода. Для

удобства анализа проводящих свойств были построены зависимости проводимости $\sigma(T)$ поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 1 и 2 типов в α -, β -, γ -фазах, которые представлены на рис. 2. Проводимости обоих типов поликристаллов подчиняются законам Аррениуса.

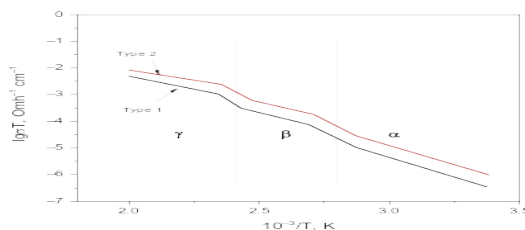


Рисунок 2 - Температурные зависимости ионной проводимости $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для поликристаллов 1 типа и 2 типа

Кроме того, зависимости $\sigma(T)$ каждой фазы отделены друг от друга наклонными ступенями в точках $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ и $T_{\beta \rightarrow \gamma}$, расположенных в середине ступенек, поскольку ФП для поликристаллов не проявлялись четко (см. рис. 2). В таблице 1 приведены данные по ионной проводимости и температурам фазовых переходов для обоих типов поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Таблица 1 - Данные по проводимости и температурам фазовых переходов для поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 1 и 2 типа и композита $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$.

Параметры	Фазы	Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$		Композит $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$	
		1 Тип	2 Тип	1 Тип	2 Тип
Ионная проводимость σ , $(\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$	α (295K)	$3.8 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$		
	β (373K)	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$		
	γ (573 K)	$8.8 \cdot 10^{-3}$	$11.0 \cdot 10^{-3}$		
Энергия активации ΔE , eV	α	0.63	0.61		
	β	0.46	0.44		
	γ	0.39	0.37		
Электронная проводимость σ , $(\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$	α (295K)			$1.5 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
Температуры фазовых: $T_{\alpha \rightarrow \beta}$, $T_{\beta \rightarrow \gamma}$, K		$T_{\alpha \rightarrow \beta}=368$	$T_{\alpha \rightarrow \beta}=368$		
		$T_{\beta \rightarrow \gamma}=418$	$T_{\beta \rightarrow \gamma}=418$		

Структуры поликристаллов обоих типов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ являются моноклинно-искаженными, поэтому характеризуются низкими ионными проводимостями и высокими энергиями активации (см. рис. 2 и табл. 1). Эти искажения анионного каркаса ($\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) приводят к сужению «окон» между полостями M(1) и M(2) в каналах проводимости кристаллических каркасов. Тем не менее, проводимость поликристалла $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 2 типа

выше, а значения энергии активации незначительно ниже, чем в образце 1 типа. Причиной этих изменений в образцах 2 типа может быть частичная симметризация кристаллического каркаса под действием одноосной деформации и более высокая плотность, вызванных неравновесными термодинамическими условиями синтеза. С энергетической точки зрения симметризация структуры эквивалентна частичному увеличению «окна проводимости» между M(1)- и M(2)- полостями в канале проводимости.

Структуры β -фазы поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ являются ромбоэдрическими (пр. гр. 3R3), но обладают наличием небольших сверхструктурных искажений кристаллического каркаса [2]. Следовательно, проводимости образцов в этой фазе ниже, а энергии активации выше, чем в γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. После фазового перехода $\beta \rightarrow \gamma$ структура становится полностью ромбоэдрической γ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [3], поэтому окна проводимости между M(1)- и M(2)-полостями в канале проводимости максимально открыты, а катионы натрия равномерно распределены в полостях кристаллического каркаса, поэтому ионная проводимость достигает максимальных значений при наличии внешнего электрического поля.

Таким образом, наличие структурной деформации и более высоких плотностей образцов типа 2, сформированных в неравновесных термодинамических условиях синтеза, может частично снизить существующие механические напряжения в α - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, что способствует большей открытости «окна проводимости» для повышения ионной проводимости.

Электронная проводимость композитов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 1 и 2 типа была измерена импульсным методом только при комнатной температуре. Допирование углеродом повышает электронные проводимости образцов обоих типов примерно на одинаковую величину, т.к. концентрации допантов были одинаковыми.

Работа выполнена по гранту AP1487881 Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Список литературы

1 Liu, Y, Zhou, Y, Zhang J, Xia, Y, Chen, T, Zhang, S. (2016). 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 En*, 5(2), 1306-1314.

2 D'Yvoire F., Pintard–Screpel M., Bretey, E. et al. (1983). 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*. 9/10, 851-858.

3 Pintard–Screpel, M., D'Yvoire, F., Remy, E. (1978). Polimorphisme et conduction ionique du phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *C.R. Acad. Sci*, 286, 3381-383.