

УДК 546.185

Лапин Алексей Викторович

студент,

Lapin A.V.**Петьков Владимир Ильич**

Кандидат химических наук, доцент, доцент

Pet'kov V.I.**Асабина Елена Анатольевна**

Кандидат химических наук, доцент, доцент

Asabina E.A.**Телегин Сергей Владимирович**

Кандидат химических наук, доцент, доцент

Telegin S.V.**Куликова Наталья Сергеевна**

студент

Kulikova N.S.*Университет Лобачевского, Нижний Новгород, Россия**Lobachevsky University, Nizhni Novgorod, Russia***СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
СИЛИКОФОСФАТНЫХ КЕРАМИК****SYNTHESIS, THERMAL BEHAVIOR AND IONIC CONDUCTIVITY
OF SILICOPHOSPHATE CERAMICS**

Аннотация. Синтезированы и исследованы силикофосфатные керамики состава $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$ (A – Li, Na, K, Rb, Cs). Порошкообразные образцы получены золь-гель методом с последующей термообработкой реакционных смесей. Для получения мо-нолитной керамики использован метод горячего прессования. Характеристика образцов проведена методами рентгенографии (включая терморентгенографию), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа. Изучен процесс спекания керамики $Na_2Zr_2SiP_2O_{12}$, тепловое расширение и ионная проводимость этого образца.

Ключевые слова: фосфатная керамика, NASICON, горячее прессование, тепловое расширение, твердый электролит

Abstract. Silicophosphate ceramics of the composition $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$ (A – Li, Na, K, Rb, Cs) were synthesized and investigated. The powder samples were obtained by sol-gel method with subsequent thermal treatment of the reaction mixtures. The hot pressing method was used to fabricate the monolithic ceramics. The samples were characterized by XRD (including thermal studies), IR-spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray microanalysis. The sintering process of the ceramic $Na_2Zr_2SiP_2O_{12}$, its thermal expansion and ionic conductivity were studied.

Keywords: phosphate ceramic, NASICON, hot pressing, thermal expansion, solid electrolyte.

Введение

Твердотельные ионные проводники NASICON (Na Super Ionic CONductor) известны как функциональные материалы, устойчивые к воздействию высоких температур и тепловых ударов [1]. Одной из перспективных областей применения керамик и пленочных материалов типа NASICON является их использование в качестве твердых электролитов в аккумуляторных батареях, ионоселективных электродах и газовых сенсорах [2, 3].

Родоначальником структурного типа NASICON является твердый раствор $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ [4]. Структура крайнего члена этого ряда $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$), известного как NZP, изучена в 1968 г. [5]. Еще одним известным структурным аналогом соединений и твердых растворов типа NASICON является минерал коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$, открытый в 1993 г. [6].

В настоящее время проводится интенсивная разработка новых материалов со структурой NASICON, в основе которой лежат изоморфные замещения элементов (Na, Zr, P, Si) в различных структурных позициях. Такие замещения могут привести к модификации структурного типа NASICON на родственную ему разновидность с аналогичным трехмерным структурным каркасом. Это, например, структурный тип вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW) [7], к которому относятся некоторые модификации $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (он также может кристаллизоваться в структуре NASICON в зависимости от условий синтеза [8]). Другой разновидностью является тип лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [9], который часто реализуется для соединений с достаточно крупными катионами в полостях каркаса. Однако, согласно имеющимся данным [5, 10, 11], соединения $\text{AZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($A - \text{Na, K, Rb, Cs}$) кристаллизуются в структурном типе NASICON.

В настоящей работе синтезированы силикофосфатные керамики состава

$\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ ($A - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) и исследованы их фазообразование, тепловое расширение и электропроводность.

Экспериментальная часть

Синтез силикофосфатов проведен золь-гель методом с последующей термообработкой реакционных смесей. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы реактивов квалификации х.ч. В процессе синтеза проводили поэтапное смешение веществ, взятых в стехиометрических количествах. К смеси растворов ACl ($A - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) и ZrOCl_2 добавляли растворы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в этиловом спирте в соотношении 2:1. Процесс гелеобразования протекал при температуре 95°C . Затем реакционные смеси подвергали ступенчатому отжигу при температурах 400, 600, 800, 900 и 1000°C (на каждой стадии 10–20 ч) с промежуточным диспергированием. Синтезированные образцы представляли собой бесцветные поликристаллические порошки.

Керамику на основе силикофосфата с $A - \text{Na}$ готовили из порошкообразного образца методом горячего прессования в вакууме (<10 Па) под действием внешнего одноосного давления 45 МПа. Спекание проводили при нагреве до 1100°C (скорость 10 К/мин, время выдержки при финальной температуре 1 ч). Плотность полученной керамики определяли методом гидростатического взвешивания (аналитические весы ВЛР-200).

Синтезированные образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ со скоростью сканирования $0.5^\circ/\text{мин}$. Параметры их элементарных ячеек рассчитаны с помощью программы UnitCell. Рентгенограммы для исследования теплового расширения образца с $A - \text{Na}$ записывали на том же дифрактометре с помощью приставки Anton

Раар ТТК 450 при температурах от -100 до 300°C .

ИК-спектры силикофосфатов снимали на спектрофотометре FTIR-8400 с приставкой ATR в области $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Образцы для исследований были предварительно приготовлены прессованием в цилиндрической форме с КВг.

Химический состав образцов подтвержден с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ JEOL JSM-7600F) и рентгеноспектрального микроанализа (OXFORD X-Max 80 (Premium)).

Электропроводность керамического образца $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ измерена методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата-гальваностата Elins Z-1000P в диапазоне частот $2\text{ МГц} - 1\text{ Гц}$ при температурах от 25 до 200°C . Электродами служила токопроводящая паста на основе мелкодисперсного серебра, нанесенная на основания цилиндрической керамики.

Результаты и их обсуждение

Согласно рентгенографическим данным (рис. 1а), $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ кристаллизовался в структуре типа SW, $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ – NASICON, а образцы $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ (A – K, Rb, Cs) – в структуре лангбейнита.

Таким образом, формирование структуры определенного типа в значительной мере определяется размером щелочного катиона, занимающего полости каркасной структуры.

Рентгенограммы силикофосфатов проиндцированы с использованием структурных аналогов: $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (SW, пр. гр. Pnca [8, 12]), $\text{Na}_2\text{Mg}_0.5\text{Zr}_1.5(\text{PO}_4)_3$ (NASICON, пр. гр. R3 \bar{c} [13]), $\text{K}_2\text{Mg}_0.5\text{Zr}_1.5(\text{PO}_4)_3$ (лангбейнит, пр. гр. P213 [14]). Из таблицы 1 видно, что с ростом радиуса щелочного катиона от натрия к цезию увеличиваются рассчитанные объемы их элементарных ячеек, приходящиеся на формульную единицу.

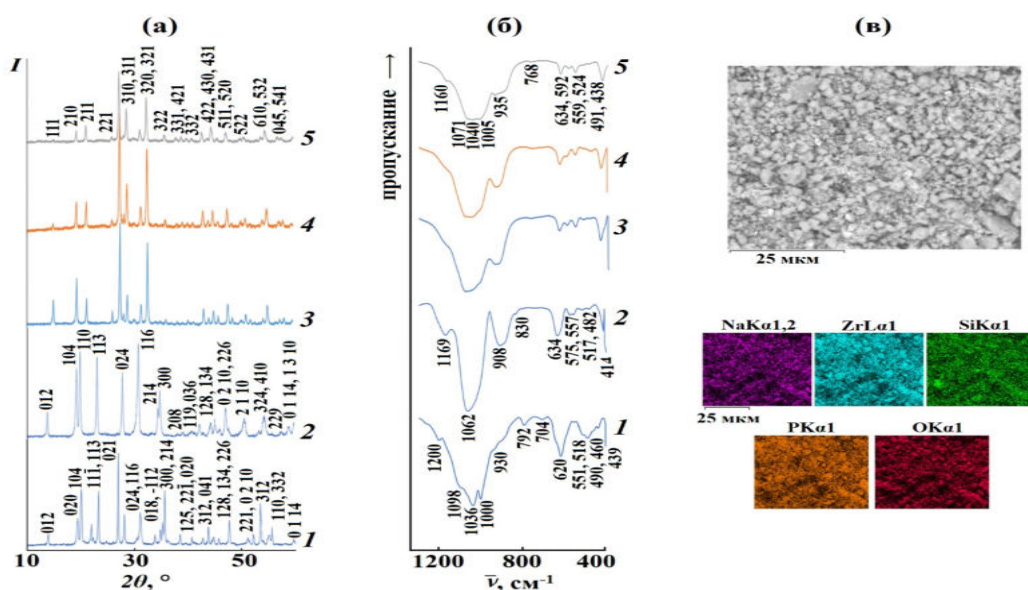


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК спектры (б) фосфатов $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ с A – Li (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5). Фотография СЭМ образца $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ и карты рас-пределения элементов в нем (в).

ИК-спектры изученных образцов (рис. 1б) имеют схожие черты со спектрами ортосиликатов [15] и ортофосфатов [16]. При этом полосы колебаний SiO_4 -группировок смещены к более низким волновым числам (по сравнению с PO_4) из-за меньшей степени

окисления кремния и, как следствие, меньшего значения силовой постоянной связи Si–O. Так, валентные колебания PO_4 -тетраэдров проявляются при $1220\text{--}980\text{ см}^{-1}$, а деформационные асимметричные – при $645\text{--}550\text{ см}^{-1}$. Область валентных

колебаний SiO₄-тетраэдров – 950–700 см⁻¹, а деформационных асимметричных – 530–450 см⁻¹. Интенсивность полос SiO₄-колебаний ниже, чем PO₄ вследствие меньшего содержания кремния в рассматриваемых силикофосфатах (соотношение P:Si = 2:1).

Однородность образцов подтверждена методом СЭМ. Полученный образец Na₂Zr₂SiP₂O₁₂ (рис. 1в) представляет собой поликристаллы с мелкозернистой структурой. Все элементы в образце (согласно картам распределения элементов) распределены равномерно. Хи-

Таблица 1. -Кристаллографические характеристики силикофосфатов



A	Z*	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³	V/Z
Li	4	5.633(8)	6.766(8)	22.092(5)	82.74(2)	835.4(2)	209
Na	6	8.933(1)	–	22.955(5)	–	1586.5(4)	264
K	4	10.285(7)	–	–	–	1087.8(2)	272
Rb	4	10.317(7)	–	–	–	1098.0(2)	275
Cs	4	10.359(7)	–	–	–	1111.7(2)	278

*число формульных единиц

мический состав образца отвечает формуле Na_{1.99}Zr_{2.03}Si_{1.00}P_{2.01}O₁₂ и соответствует теоретическому составу в пределах погрешности метода (до 2.5 ат. %).

Порошкообразный образец Na₂Zr₂SiP₂O₁₂ использован для получения высокоплотной керамики методом горячего прессования, обеспечивающего быстрое уплотнение материала и минимальную пористость готового изделия. Зависимость усадки образца от времени воздействия приведена на рис. 2. Плотность полученной керамики составила $\rho_{\text{практ.}} = 2.99$ г/см³.

Исходя из значения объема элементарной ячейки Na₂Zr₂SiP₂O₁₂ рассчитана теоретическая плотность этого образца: $\rho = 1.66MZ/V$, где M – молекулярная масса соединения (г/моль); Z – число формульных единиц; V – объем элементарной ячейки. Ее значение $\rho_{\text{теор.}} = 3.20$ г/см³, то есть плотность керамики составляет 94% от теоретической. Одним из важных для практического применения свойств синтезируемых материалов является тепловое расширение,

определяющее поведение керамики при термических воздействиях и ее способность противостоять тепловому удару. В настоящей работе изучено тепловое расширение Na₂Zr₂SiP₂O₁₂.

По рентгенографическим данным при температурах от –100 до 300°C рассчитаны параметры элементарной ячейки исследуемого силикофосфата (рис. 3).

Изменение ячейки образца с ростом температуры анизотропно: наблюдается ее сжатие вдоль оси a и расширение вдоль c. В целом, объем ячейки при повышении температуры возрастает. Рассматриваемый силикофосфат по значению среднего линейного коэффициента теплового расширения можно отнести к средне-расширяющимся керамикам:

$$\alpha_a = -1.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}, \alpha_c = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}, \alpha_{\text{av}} = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Поскольку образцы типа NASICON представляют значительный научный интерес как неорганические твердые электролиты, применимые даже при сравнительно невысоких температурах,

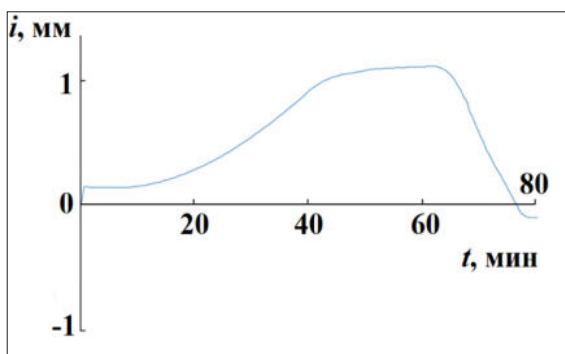


Рис. 2. Зависимость усадки керамики $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ от времени спекания

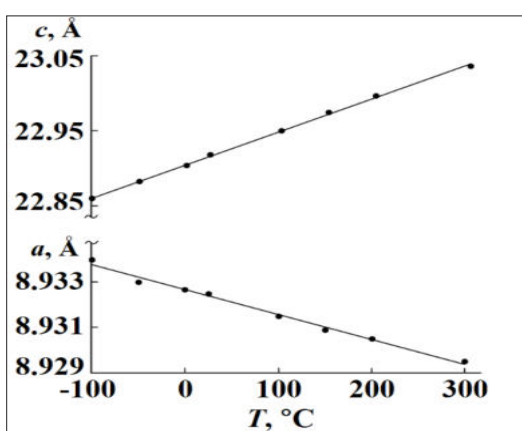


Рис. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$.

нами изучена электропроводность керамики $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ в области 25–200°C. Измерения проведены методом

импедансной спектроскопии. Полученная взаимозависимость реактивной и активной составляющих импеданса на комплексной плоскости для температуры 25°C приведена на рис. 4а. Годографы импеданса изученного образца представлены полуокружностью с восходящей ветвью в низкочастотной области. Их вид отвечает приведенной на рис. 4а эквивалентной электрической схеме.

Проводимость $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ в изученной области температур изменяется в соответствии с законом Аррениуса (рис. 4б) и обусловлена миграцией катионов натрия по каналам, образованным связанными между собой полостями его каркасной структуры [2–4, 17]. Значение ионной проводимости достигало $1.2 \cdot 10^{-2}$ См/см при 200°C, а ее энергия активации в изученном интервале температур была невелика (0.31 эВ).

Высокую ионную проводимость керамик типа NASICON обуславливают большое количество занятых катионами и ва-кантных полостей и возможности свободного перемещения катионов из одной полости в другую [2–4, 17]. Тем не менее, вклады различных составляющих в общую проводимость (или активное сопротивление) керамики зависят от температуры. Из рис. 5 видно, что с ростом температуры уменьшается вклад зернограничной составляющей в общее ак-

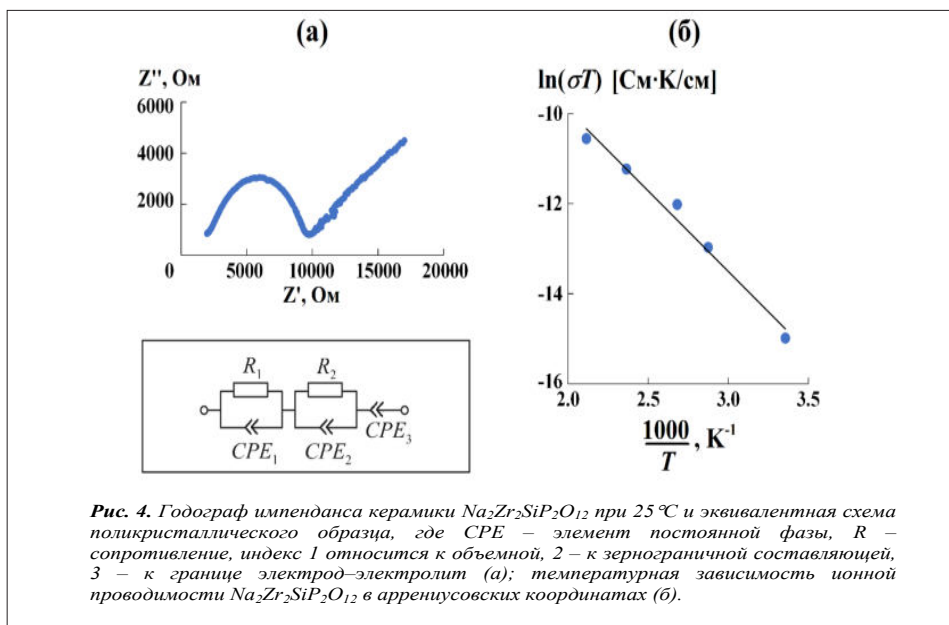


Рис. 4. Годограф импеданса керамики $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ при 25°C и эквивалентная схема поликристаллического образца, где CPE – элемент постоянной фазы, R – сопротивление, индекс 1 относится к объемной, 2 – к зернограничной составляющей, 3 – к границе электрод–электролит (а); температурная зависимость ионной проводимости $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ в аррениусовских координатах (б).

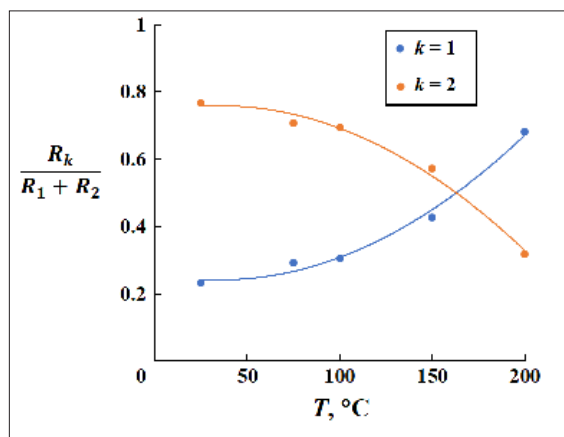


Рис. 5. Вклады объемной (1) и зернограничной (2) составляющих в активное сопротивление керамики $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ в зависимости от температуры

тивное сопротивление образца, а значит, возрастает соответствующий вклад в ионную проводимость. Это может быть связано с общим возрастанием катионной подвижности и более эффективной миграцией катионов по дефектам кристаллической структуры на границе зерен в спеченной керамике по сравнению с объемной составляющей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

Литература

1. Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. *Solid State Ionics*. 2021. V. 366-367. P. 115671.
2. Ruan Y., Guo F., Liu J., Song Sh., Jiang N., Cheng B. *Ceram. Int.* 2018. V. 46. № 2. P. 1770–1776.
3. Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J. *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8. P. 12783–12787.
4. Goodenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. № 2. P. 203–220.
5. Hagman L.O., Kierkegaard P. *Acta Chem. Scand.* 1968. V. 22. № 6. P. 1822–1832.
6. Brownfield M.E., Foord E.E., Sutley S.J., Botinelly T. *Am. Mineral.* 1993. V 78. № 5–6. P. 653–656.
7. Kim N., Stebbins J.F. *Chem. Mater.* 2009 V. 21. № 2. P. 309-315.
8. Kamali K., Ravindran T.R. *J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 120. № 12. P. 1971–1977.
9. Gajda R., Zhang D., Parafiniuk J., Dera P., Wozniak K. *IUCrJ*. 2022. № 9. P. 146-162.
10. Kesavan K., Thoguluva R., Chinnappan R. *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2016. V. 155. P. 38-46.
11. Miyazaki H., Ushiroda I., Itomura D., Hirashita T., Adachi N., Ota T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. № 9. P. 7262-7265.
12. Catti M., Mortante N., Ibberson R.M. *J. Solid State Chem.* 2000. V. 152. № 2. P. 340-347.
13. Feltz A., Barth S. *Solid State Ionics*. 1983. V. 9-10. P. 817–821.
14. Orlova A., Orlova V.A., Beskrovnyi A., Trubach I., Kurazhkovskaya V. *Crystal. Rep.* 2005. V. 50. № 5. P. 759-765.
15. Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю. Инфракрасная и мессбаэровская спектроскопия кристаллов. М. Изд-во МГУ, 2008. – 98 с.
16. Asabina E., Pet'kov V., Mayorov P., Lavrenov D., Schelokov I., Kovalsky A. *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 4. P. 523-533.
17. Ногай А. С., Ногай А. А., Стефанович С. Ю., Солиходжа Ж. М., Ускенбаев Д. Е. *Физика твердого тела*. 2020. Т. 62. вып. 8. С. 1216–1225.