

Т. І. Ущипівська¹, І. В. Затовський²,
член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник², Р. М. Кузьмін²**

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: gru2100@gmail.com

Електропровідні властивості твердих розчинів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1,5$)

З використанням методу твердофазного синтезу отримано ряд твердих розчинів загального складу $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1,5$), що належать до сполук сімейства NASICON. Для одержаних зразків у температурному інтервалі 323–833 К досліджено залежність електропровідності–температура. Виявлено збільшення енергії активації електропровідності зі зменшенням кількості натрію в сполуці (температурний інтервал 393–663 К). Встановлено наявність певної межі кількості натрію в кристалічному каркасі, що забезпечує максимальне значення іонної провідності.

Ключові слова: NASICON, фосфати, твердофазний синтез, електропровідність, іонна провідність.

За останні десятиріччя стрімко зріс інтерес до іонопровідних складнооксидних сполук, що зумовлено їх практичним використанням у паливних батареях та як електродних матеріалів для портативних джерел струму. Зокрема, значні перспективи у цьому відношенні мають фосфати з аніонними підґратками типу NASICON ($\{[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}\}_{3\infty}$, М — полівалентні метали), що містять у своєму складі катіони літію чи натрію. Такі сполуки можуть одночасно поєднувати дві важливі властивості — високу іонну провідність та лабільність кристалічної ґратки до змінних ступенів окиснення полівалентного металу [1, 2]. Саме зазначені характеристики зумовлюють значні перспективи використання сполук типу NASICON як катодного чи анодного матеріалу, наприклад $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [3–5] або $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [6], у тому числі для автономних джерел струму, що використовують тверді електроліти та можуть працювати при підвищених температурах [7]. Відомо, що одним з важелів впливу на технічно важливі характеристики таких матеріалів є процеси ізо- або гетеровалентного заміщення позицій полівалентних металів у аніонній підґратці, що призводить до утворення твердих розчинів, як це відбувається у випадку електрохімічно активних сполук $\text{Na}_{1+3}\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 0,8$) [8], $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 4,0$) [9], $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 0,5$) [10], $\text{Li}_{1,2+x}\text{Ti}_{1,9-x}\text{Fe}_x\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 0,4$) та $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_{2-x}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,1 \div 0,5$) [6]. Однак виявлення взаємозв'язків між вмістом лужного металу та електропровідними властивостями для складнозаміщених фосфатів встановлені далеко не повною мірою, що потребує подальших досліджень у цьому напрямку.

У даній роботі наведено результати досліджень залежності електропровідних властивостей від температури та складу для ізоструктурних твердих розчинів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1,5$), які належать до сполук сімейства NASICON.

© Т. І. Ущипівська, І. В. Затовський, М. С. Слободяник, Р. М. Кузьмін, 2016

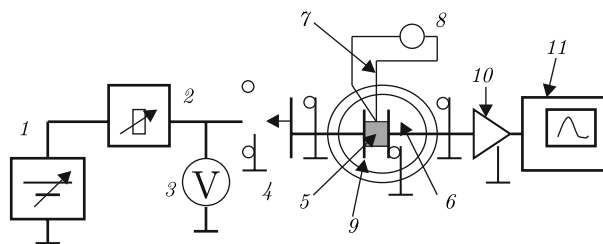
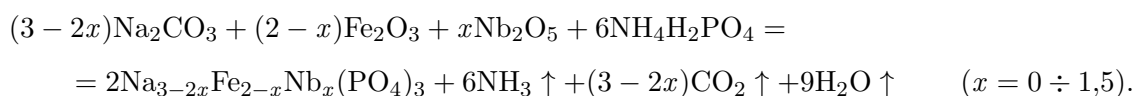


Рис. 1. Схема установки для вимірювання залежності електропровідності від температури при постійному струмі: 1 — стабілізоване джерело постійного струму; 2 — регулятор напруги; 3 — вольтметр М1108; 4 — перемикач “напруга”–“земля”; 5 — зразок; 6 — зона нагріву печі; 7 — термопара; 8 — мілівольтметр М254; 9 — струмопідводи; 10 — підсилювач струму (пристрій Ф136); 11 — датчик прийому сигналу

Синтез твердих розчинів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,4; 0,9; 1,0; 1,5$) здійснювали методом твердофазної взаємодії відповідно до схеми:



Розраховані наважки вихідних реагентів (Na_2CO_3 “ч. д. а.”, Fe_2O_3 “о. с. ч.”, Nb_2O_5 “о. с. ч.”, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ “ч. д. а”) ретельно перетирали в агатовій ступці та поетапно спікали в муфельній печі за умов температурного режиму в інтервалі 1073–1373 К з проміжною перешихтовкою після кожного етапу. Оптимальні температурні режими та час термообробки для утворення сполук різного складу наведено у нашій попередній роботі [11].

Монофазність отриманих твердих розчинів було підтверджено методом порошкової рентгенографії (рентгенограми записано з використанням дифрактометра Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором, метод 2θ покрокового сканування з кроком $0,02^\circ$ та експозицією в точці 2 с, у діапазоні кутів 2θ 5–80°). Індексация рентгенограм виявила, що синтезовані за даних умов тверді розчини $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,4; 0,9; 1,0$) є ізо-структурні до α -модифікації $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (моноклінна сингонія, просторова група $C2/c$), а розраховані параметри їх кристалічних ґраток знаходяться в межах: $a = 1,492 \div 1,515$ нм, $b = 0,861 \div 0,871$ нм, $c = 0,878 \div 0,887$ нм, $\beta = 124,1 \div 125,6^\circ$. За даними порошкової рентгенографії одержана сполука $\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ кристалізується в гексагональній сингонії (просторова група $R\bar{3}c$) з параметрами елементарної комірки $a = 0,8633(2)$, $c = 2,213(1)$ нм.

Виміри залежності електропровідність–температура для серії керамічних зразків проводили в діапазоні температур 323–833 К. З цією метою отримані фосфати $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,4; 1,0; 0,9; 1,5$) запресовували в таблетки (діаметр 5 мм, товщина 1–3 мм), які спікали 5 год в ізотермічних умовах при температурі від 1073 до 1423 К залежно від температури плавлення сполуки. Провідність вимірювали при постійному струмі та напрузі 30 В з кроком підвищення температури 10–20 К. Схему установки зображено на рис. 1.

При обрахунку отриманих експериментальних результатів приймалося, що для керамічних зразків у сумарну електропровідність (σ) здійснюють внесок декілька типів носіїв заряду (електрони, позитивно заряджені дірки, іони):

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_i, \quad \text{де} \quad \sigma_i = (n_i \cdot z_i \cdot e) \cdot \mu_i$$

(n — кількість заряджених частинок в одиниці об’єму, що беруть участь у провідності та мають швидкість дрейфу v ; z — валентність частинки; e — заряд електрона; μ — рухо-

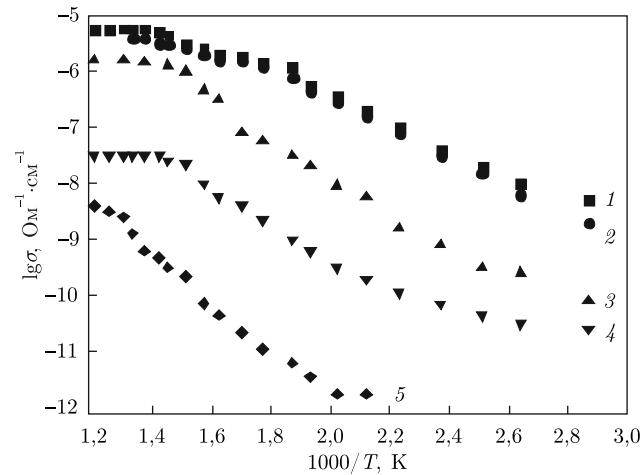


Рис. 2. Залежність $\lg \sigma$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – $1000/T$ (К) для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Na}_{2,2}\text{Fe}_{1,6}\text{Nb}_{0,4}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ (4), $\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (5)

мість носіїв заряду ($\mu = v/E$, E – напруженість електричного поля)), а частина загальної електропровідності обумовлена рухом носіїв заряду i :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (t_i - \text{число переносу}); \quad t_1 + t_2 + t_3 + \dots + t_i = 1.$$

У вузькому інтервалі температур рухливість носіїв заряду змінюється неістотно. Електропровідність насамперед визначається концентрацією носіїв заряду, а температурна залежність є функцією енергії активації (ΔE_i):

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-\Delta E}{kT}, \quad \text{у першому наближенні} \quad \lg \sigma = -\frac{Q}{T} + \lg \sigma_0$$

(Q – пропорційний енергії активації коефіцієнт при ΔE , $\mu - \text{const}$).

Отримані експериментальні результати наведено в координатах $\lg \sigma - 1000/T$ на рис. 2 та узагальнено в табл. 1. Для досліджених зразків у температурному інтервалі 393–663 К значення $\lg \sigma$ зростає лінійно (рис. 3), а розраховані значення енергії активації збільшуються зі зменшенням кількості натрію в складі сполуки (див. табл. 1). Також приблизно на

Таблиця 1. Результати вимірювань залежності електропровідності від температури та енергії активації для фосфатів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,4; 0,9; 1,0; 1,5$)

Сполука	Температурний інтервал, К	Електропровідність, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Енергія активації, еВ
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	393 → 663	$1 \cdot 10^{-8} \rightarrow 3 \cdot 10^{-6}$	0,22
	663 → 883	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Na}_{2,2}\text{Fe}_{1,6}\text{Nb}_{0,4}(\text{PO}_4)_3$	393 → 663	$1 \cdot 10^{-8} \rightarrow 3 \cdot 10^{-6}$	0,23
	663 → 883	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	393 → 663	$4 \cdot 10^{-10} \rightarrow 2 \cdot 10^{-6}$	0,31
	663 → 883	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	
$\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$	393 → 663	$2 \cdot 10^{-10} \rightarrow 2 \cdot 10^{-8}$	0,33
	663 → 883	$\sim 5 \cdot 10^{-8}$	
$\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	393 → 663	$3 \cdot 10^{-12} \rightarrow 2 \cdot 10^{-10}$	0,38
	663 → 883	$2 \cdot 10^{-10} \rightarrow 6 \cdot 10^{-9}$	

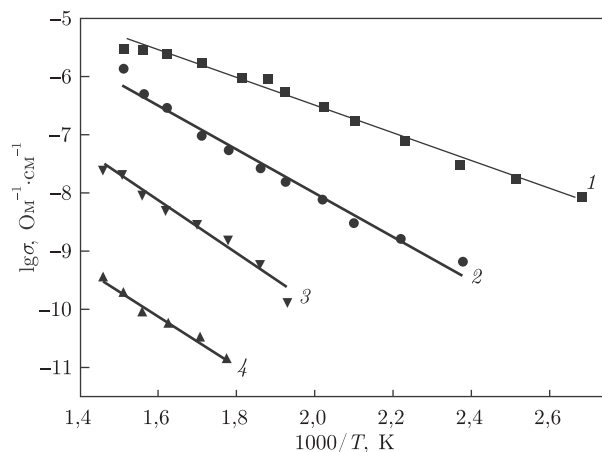


Рис. 3. Прямолінійні ділянки на графіку $\lg \sigma$ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) – $1000/T$ (К) в діапазоні температур 393–663 К для $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $\text{Na}_{1,2}\text{Fe}_{1,1}\text{Nb}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ (2), $\text{NaFeNb}(\text{PO}_4)_3$ (3), $\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (4)

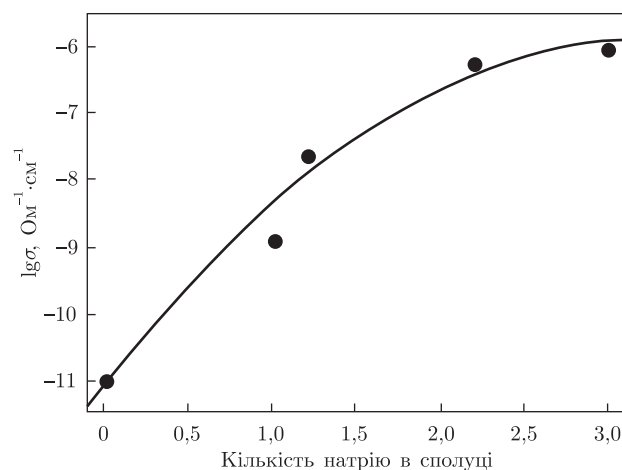


Рис. 4. Залежність електропровідності від вмісту натрію в складі твердого розчину $\text{Na}_x(\text{Fe}/\text{Nb})_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 3$) при 563 К

два порядки зростають абсолютні значення електропровідності (див. табл. 1). Як видно із графіка $\lg \sigma - 1000/T$ (див. рис. 3), зміна енергії активації та електропровідність корелює з кількістю рухливих катіонів натрію в складі сполуки. Останнє однозначно вказує на взаємозв'язок між абсолютним значенням електропровідності та внеском у нього іонної складової. При температурі вище 663 К для всіх Na-вмісних сполук провідність залишається практично незмінною (див. рис. 2, табл. 1). Це є доказом того, що внесок іонної складової в загальну провідність вже є сталим. Таке припущення підтверджує той факт, що для $\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ провідність продовжує зростати за рахунок інших складових (електрони, позитивно заряджені дірки), а для Na-вмісних сполук цей внесок є неістотним порівняно з наявною іонною провідністю.

Іншим цікавим фактом є те, що зростання електропровідності корелює з кількістю катіонів натрію лише для твердих розчинів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ з $x = 0,4 \div 1,5$ (рис. 4). Для фосфатів $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ з $x < 0,4$ при температурі вище 663 К електропровідність змінюється неістотно.

Отже, проведені дослідження вказують на наявність певної межі кількості натрію в аніонній підґратці NASICON-го типу, що забезпечує максимальне значення іонної провідності.

Цитована література

1. *Colomban Ph.* Orientation disorder, glass/crystal transition and superionic conductivity in nasicon // *Solid State Ionics*. – 1986. – **21**. – P. 97–115.
2. *Aragón M. J., Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L.* Improving the electrochemical performance of titanium phosphate-based electrodes in sodium batteries by lithium substitution // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – **1**. – P. 13963–13969.
3. *Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Chen W., Chen L.* Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries // *Electrochem. Commun.* – 2012. – **14**. – P. 86–89.
4. *Saravanan K., Mason C. W., Rudola A., Wong K. H., Balaya P.* The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – **3**. – P. 444–450.
5. *Jung Y. H., Lim C. H., Kim D. K.* Graphene-supported $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate cathode material for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – **1**. – P. 11350–11354.
6. *López M. C., Ortiz G. F., La Vela P., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E.* Tunable $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ Redox Potential in the Presence of Iron and Calcium in NASICON-Type Related Phosphates as Electrodes for Lithium Batteries // *Chem. Mater.* – 2013. – **25**. – P. 4025–4035.
7. *Lalère F., Leriche J. B., Courty M., Boulineau S., Viallet V., Masquelier C., Seznec V.* An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200 °C // *J. Power Sources*. – 2014. – **247**. – P. 975–980.
8. *Aragón M. J., Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L.* High reversible sodium insertion into iron substituted $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_2 - x\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ // *J. Power Sources*. – 2014. – **252**. – P. 208–213.
9. *Jian Z., Yuan C., Han W., Lu X., Gu L., Xi X., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen D., Ikuhara Y., Chen L.* Atomic structure and kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries // *Adv. Funct. Mater.* – 2014. – **24**. – P. 4265–4272.
10. *Aragón M. J., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L.* Effect of iron substitution in the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode for Na-Ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – **162**. – P. A3077–A3083.
11. *Затовський І. В., Ущипівська Т. І., Слободяник М. С.* Твердофазний синтез фосфатів зі структурою NASICON у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *Укр. хім. журн.* – 2003. – **69**. – С. 12–14.

References

1. *Colomban Ph.* *Solid State Ionics*, 1986, **21**: 97–115.
2. *Aragón M. J., Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L.* *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**: 13 963–13 969.
3. *Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Chen W., Chen L.* *Electrochem. Commun.*, 2012, **14**: 86–89.
4. *Saravanan K., Mason C. W., Rudola A., Wong K. H., Balaya P.* *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**: 444–450.
5. *Jung Y. H., Lim C. H., Kim D. K.* *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**: 11 350–11 354.
6. *López M. C., Ortiz G. F., La Vela P., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E.* *Chem. Mater.*, 2013, **25**: 4025–4035.
7. *Lalère F., Leriche J. B., Courty M., Boulineau S., Viallet V., Masquelier C., Seznec V.* *J. Power Sources*, 2014, **247**: 975–980.
8. *Aragón M. J., Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L.* *J. Power Sources*, 2014, **252**: 208–213.
9. *Jian Z., Yuan C., Han W., Lu X., Gu L., Xi X., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen D., Ikuhara Y., Chen L.* *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**: 4265–4272.
10. *Aragón M. J., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L.* *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**: A3077–A3083.
11. *Zatovsky I. V., Ushapivska T. I., Slobodyanik M. S.* *Ukr. Chem. J.*, 2003, **69**: 12–14 (in Ukrainian).

Надійшло до редакції 15.09.2015

Т. И. Ущাপовская¹, И. В. Затовский²,
член-корреспондент НАН Украины Н. С. Слободяник², Р. Н. Кузьмин²

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: gnu2100@gmail.com

Электропроводные свойства твердых растворов

$\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1,5$)

С использованием метода твердофазного синтеза получен ряд твердых растворов общего состава $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1,5$), принадлежащих к семейству NASICON. Для полученных образцов в температурном интервале 323–833 К исследована зависимость электропроводность–температура. Выявлено увеличение энергии активации электропроводности по мере уменьшения количества натрия в соединении (температурный интервал 393–663 К). Установлено присутствие определенной границы количества натрия в кристаллическом каркасе, которое определяет максимальное значение ионной проводимости.

Ключевые слова: NASICON, фосфаты, твердофазный синтез, электропроводность, ионная проводимость.

Т. І. Ущапівська¹, І. В. Затівський²,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine М. S. Slobodyanik², R. M. Kuzmin²

¹National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kiev

²Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: gnu2100@gmail.com

Conductive properties of solid solutions $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1.5$)

Solid solutions of the NASICON-type with the general formula $\text{Na}_{3-2x}\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 \div 1.5$) have been obtained by the solid state synthesis. The dependence of the conductivity on the temperature (temperature range 323–833 K) of the synthesized compounds has been established. In the temperature range 393–663 K, the conductivity activation energy increases with decreasing the amount of sodium in the composition of the solid solution. The presence of a sodium content limit in the framework has been established to define the maximum value of ionic conductivity.

Keywords: NASICON, phosphates, solid state synthesis, conductivity, ionic conductivity.