

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056 + 66.096.4

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОФОСФАТОВ NASICON СОСТАВА
 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ПИРОЛИЗОМ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ

© 2023 г. Д. Н. Грищенко^а, *, М. А. Медков^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: grishchenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Предложен новый способ синтеза $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$), основанный на пиролизе раствора, содержащего смесь органических компонентов в расплаве канифоли. Доказано влияние сверхстехиометрических количеств натрия и фосфора на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что для получения максимально чистого фазового состава прекурсор готовится с мольным соотношением $\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x)$, где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Температура обжига прекурсора составляет 1000°C. Различные составы NASICON без кристаллических примесей получены в интервале $1.5 \leq x \leq 2.12$. Синтезированные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Представленный способ синтеза перспективен для получения NASICON как в виде объемных материалов, так и в виде тонкослойных покрытий.

Ключевые слова: NASICON, пиролиз органических растворов, фазовый состав, твердый электролит

DOI: 10.31857/S0044457X23600366, **EDN:** HXPQYD

ВВЕДЕНИЕ

К универсальным химическим источникам тока, которые отличаются высокой плотностью накапливаемой энергии и эффективным ее сохранением при определенных условиях эксплуатации, относятся Li-ионные проводники. Основными недостатками являются низкая устойчивость к избыточному заряду и полному разряду батареи, ухудшение работы при высоких и снижение емкости при низких температурах, взрывоопасность при нарушении герметичности корпуса. Достаточные ресурсы натриевого сырья и его относительно невысокая стоимость по сравнению с литиевым сырьем делают Na-ионные аккумуляторы перспективными кандидатами для замены Li-ионных. Их преимущество заключается в сохранении энергии как при экстремально низких температурах, так и при перепаде температур.

Натриевые суперионные проводники были открыты в 70-х гг. XX в. [1, 2]. Общая формула, предложенная авторами, выглядит следующим образом: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $0 \leq x \leq 3$. Интерес к изучению твердых электролитов с тех пор не снижается. Соединения NASICON перспективны для использования в качестве твердых электролитов в Na-ионной аккумуляторной батарее, в газовых сенсорах, ионоселективных электродах и прочих устройствах [3–5]. Назначение материала определяет вид синтезируемых соединений (моно-

кристаллы, поликристаллические компакты, тонкие пленки и др.), а также способ их получения. Для создания тонких пленок NASICON для датчиков CO_2 чаще используют золь-гель метод [6, 7]. Основным недостатком этого метода является трудоемкость процесса: необходимо контролировать pH растворов, их температуру, скорость добавления компонентов и прочее. Твердые электролиты чаще получают твердофазным методом [8–10]. Важное значение для получения монофазного продукта имеет тщательная гомогенизация смеси исходных компонентов, которая достигается, как правило, многостадийным истиранием в мельнице. Длительность такого синтеза иногда достигает 1 мес [11] и производится при высоких температурах спекания, поэтому процесс считается энергозатратным. Кроме того, синтез часто сопровождается образованием новых примесных фаз, так и присутствием непрореагировавших исходных соединений [8]. В результате в конечном продукте кроме NASICON можно наблюдать наличие следующих фаз: Na_3PO_4 , ZrO_2 , SiO_2 , ZrSiO_4 , Na_2SiO_3 . Их присутствие значительно ухудшает характеристики созданных материалов: ионную проводимость [12] и химическую стабильность [13].

Указанные недостатки влияют на воспроизводимость полученного состава. В твердофазном методе прогнозировать количество непрореагировавших предшественников весьма затруднительно.

Таблица 1. Получение NASICON из стехиометрических количеств компонентов

№ п/п	Заданный состав	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Состав продукта синтеза
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	2 : 2 : 1 : 2	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{т}) + \text{ZrO}_2(\text{м})$
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	2.5 : 2 : 1.5 : 1.5	$\text{Na}_3\text{Zr}_{1.833}\text{Si}_{1.333}\text{P}_{1.667}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})$
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3 : 2 : 2 : 1	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})^* + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	3.12 : 2 : 2.12 : 0.88	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	3.35 : 2 : 2.35 : 0.65	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

* Незначительное содержание примесной фазы.

** Наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

В золь-гель методе невозможно воссоздать единые условия синтеза, где даже скорость добавления компонентов часто имеет принципиальное значение. Этим недостатком лишен метод пиролиза органических растворов. Использование гомогенных прекурсоров в виде истинных растворов позволяет исключить непрореагировавшие предшественники и выяснить принцип формирования NASICON в зависимости от содержания исходных компонентов.

В настоящей работе исследован принцип получения материалов семейства $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, а также влияние сверхстехиометрических количеств натрия и фосфора на фазовый состав синтезированных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя в данном методе использовали этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ч., “Идеал-Фарм”, Киргизия). Для получения прекурсора в расплаве применяли канифоль (сосновая, марка “А”, ГОСТ 19113-84, “Спецтехнохим”, Россия). Исходными компонентами служили: ацетилацетонат циркония ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, ч., “Реахим”, Россия), олеат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$, ч. д. а., “Sigma Aldrich”, Германия), трибутилфосфат ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$, х. ч., “Acros Organics”, США), тетраэтоксисилан ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, х. ч., “Реахим”, Россия).

Процесс получения прекурсора происходил при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки (300 об/мин) при начальной температуре растворителя 40–50°C. В этиловом спирте последовательно растворяли ацетилацетонат циркония(IV), тетраэтоксисилан, трибутилфосфат, затем добавляли растворенный в этиловом спирте олеат натрия, полученный раствор нагревали до 60–70°C и добавляли канифоль. При температуре 80°C удаляли растворитель. Полученный прекурсор, представлявший собой прозрачный раствор, подвергали термической обработке при 500°C в течение 30 мин для формирования аморфного порошка. Смесь компонентов измельчали ручным су-

хим способом и подвергали пиролизу при 1000°C в течение 30 мин. Получены порошки состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $x = 1, 1.5, 2, 2.12, 2.35$.

Материал исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe STADI P. Использовали программу поиска EVA и базу порошковых данных ICDD PDF-2. Идентификацию проводили с помощью PDF-файлов: 01-084-1197, 00-047-0515, 01-084-1200, 01-084-1317, 01-078-1240. Составы дополнительно контролировали методом Ритвельда, расчеты выполнены в программе FULLPROF. Морфология образцов изучена методом растровой электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности образцов получены на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследована возможность получения различных материалов линейки $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ в диапазоне $0 < x < 3$ пиролизом растворов в расплаве канифоли. Использование канифоли позволяет избежать дробной кристаллизации или дробного выделения аморфного осадка из смеси компонентов при испарении растворителя, поскольку все составляющие растворяются в расплаве канифоли. В отсутствие канифоли прекурсор после отгонки растворителя представляет собой аморфный осадок, а основным продуктом обжига прекурсора при 1000°C является паракелдышит ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) с примесями NASICON и ZrO_2 .

Пиролиз органических растворов в расплаве канифоли исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, приводит к получению составов, отличных от заданных, и присутствию примесных фаз (табл. 1). Однофазный продукт получить не удалось. Все образцы имели двухфазный или трехфазный состав. Причиной мог быть недостаток элементов Na и P в системе.

Считается, что Na и P испаряются в процессе высокотемпературной обработки прекурсора. Для сокращения потерь этих элементов предлагают разные стратегии: обжиг в закрытой системе [14],

Таблица 2. Влияние избытка Na и P на состав продукта синтеза NASICON

№ п/п	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Ожидаемый состав	Состав продукта синтеза
1	2.1 : 2 : 1 : 2.4	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si P}_2\text{O}_{12}$	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si P}_2\text{O}_{12}^{**} + \text{ZrO}_2(\text{т})$
2	2.63 : 2 : 1.5 : 1.8	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2(\text{т})^*$
3	3.15 : 2 : 2 : 1.2	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$
4	3.28 : 2 : 2.12 : 1.056	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7^*$
5	3.52 : 2 : 2.35 : 0.78	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}^{**} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

* Незначительное содержание примесной фазы.

** Наиболее близкий PDF-файл из базы порошковых данных ICDD PDF-2.

компенсация путем введения дополнительных количеств этих компонентов [15], ступенчатый процесс спекания с понижением температуры обжига [16]. Испарение натрия маловероятно, он не образует летучих соединений. Дефицит тех или иных компонентов возникает, скорее всего, вследствие появления примесей либо участия в образовании рентгеноаморфной фазы. Так, в работе [16] в образцах обнаружен недостаток кремния в образовавшемся NASICON и доказано, что Si является компонентом стеклофазы, образующейся на границах зерен материала. В случае недостатка натрия при твердофазном синтезе в конечных продуктах нередко встречаются непрореагировавшие предшественники [8].

В настоящей работе используется компенсация недостающих количеств компонентов. Предварительные исследования для состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ показали, что для компенсации недостатка элементов в системе достаточно дополнительно использовать 5 мол. % Na и 20 мол. % P. Эти же мольные проценты избыточных количеств Na и P использовали для получения остальных NASICON. В табл. 2 представлены составы продукта синтеза при изменении концентраций компонентов прекурсора. Единственный состав, полученный без примесей, — это $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (№ 3 в табл. 2), остальные содержат паракелдышит или тетрагональный ZrO_2 . Естественно, чем больше примесной фазы находится в продукте синтеза, тем сильнее его дифракционная картина не совпадает с ожидаемым результатом. Получение NASICON желаемого состава требует изменения концентраций компонентов в органической смеси. Известно [17], что содержание примеси ZrO_2 можно минимизировать путем увеличения количества Na в составе прекурсора. Присутствие паракелдышита является следствием нехватки P-содержащего компонента в составе смеси [18].

С учетом этих сведений проведена коррекция дополнительных количеств Na и P для минимизации примесных фаз в составе синтезируемых материалов. Получены следующие результаты. Состав $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ ($x = 1$) не удалось получить без при-

меси ZrO_2 . Минимальное содержание ZrO_2 получено при дополнительных количествах Na 11 мол. %, P 20 мол. %. Состав $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ ($x = 1.5$) получен без примеси ZrO_2 при сверхстехиометрических количествах Na (8 мол. %) и P (20 мол. %). Состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($x = 2$), как уже было указано, получен без примесей при добавлении 5 мол. % Na и 20 мол. % P. Для получения $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$ ($x = 2.12$) необходимо дополнительно 5 мол. % Na и 23 мол. % P. Состав $\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$ ($x = 2.35$) без примеси паракелдышита не получен. Минимального количества $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ можно добиться при содержании сверхстехиометрических количеств Na (5 мол. %) и P (27 мол. %). Составы с $x = 1; 1.5; 2.35$ имеют ромбоэдрическую сингонию с пр. гр. $R\bar{3}c$, составы с $x = 2; 2.12$ — моноклинную сингонию с пр. гр. $C2/c$. Из всего вышесказанного следует, что пиролизом смеси органических растворов при температуре обжига 1000°C можно получить различные составы NASICON без примесей в интервале $1.5 \leq x \leq 2.12$. Диапазон ограничен данными используемой базы ICDD. Указанные дополнительные количества Na и P компенсируют нехватку элементов и позволяют получить желаемый состав. Результаты отражены на рис. 1.

На рис. 2 представлены штрихрентгенограммы различных типов NASICON в интервале углов $17^\circ < 2\theta < 40^\circ$. Как показывает рисунок, чем больше переменное значение x в NASICON, тем меньший угол отражения имеет дифракционный максимум в определенном интервале 2θ . Эта информация будет использована далее для разъяснения полученных результатов.

Известно, что свойства NASICON изменяются при увеличении содержания Na или Na + P в исходной смеси [16, 19–21]. В связи с этим изучено влияние дополнительных количеств этих элементов на состав продукта синтеза. В прекурсорах каждого образца к компенсирующим количествам было добавлено дополнительно 5 мол. % P-содержащего компонента. Обнаружено образование фаз NASICON с близкими кристаллическими структурами. В качестве примера на рис. 3 приведены ди-

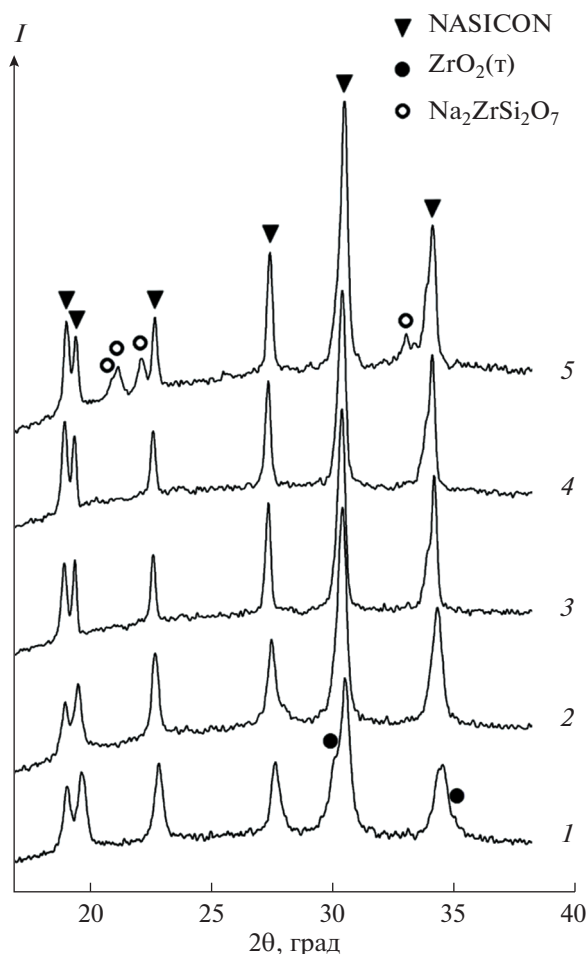


Рис. 1. Дифрактограммы составов $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$: $x = 1$ (1); 1.5 (2); 2 (3); 2.12 (4); 2.35 (5).

фрактограммы состава $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ с дополнительными количествами Na и P, мол. %: 8 и 20, 8 и 25 соответственно. Рис. 3 (кривая 1) демонстрирует классический вариант – образование одной фазы NASICON ромбоэдрической сингонии. При повышении концентрации P образуется вторая фаза NASICON (рис. 3, кривая 2), причем новая фаза (отмечена стрелками на увеличенном изображении) имеет углы отражения с большими значениями, а NASICON – с меньшим x . Возможно, при дальнейшем увеличении P образующаяся фаза будет преобладать над первой, таким образом, происходит структурное изменение продукта синтеза.

В прекурсоры к компенсирующим количествам было добавлено дополнительно 5 мол. % Na-содержащего компонента. Обнаружено, что дополнительные количества Na способствуют получению NASICON с более высоким значением x . Основную роль в этом случае играет, скорее всего, способность Si и P к взаимозамещению в синтезируемых материалах. На рис. 4 представлены дифрактограм-

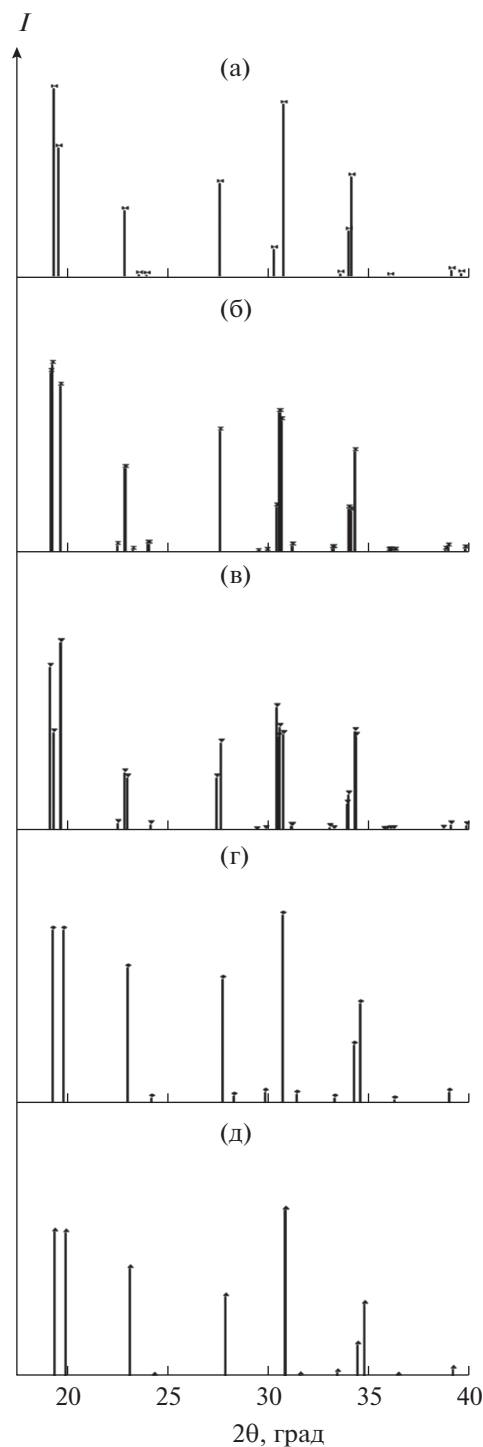


Рис. 2. Штрихрентгенограммы: PDF 01-078-1240, $x = 2.35$ (а); PDF 01-084-1317, $x = 2.12$ (б); PDF 01-084-1200, $x = 2$ (в); PDF 00-047-0515, $x = 1.5$ (г); PDF 01-084-1197, $x = 1$ (д).

мы ожидаемого состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с дополнительным количеством Na и P: 5 и 20, 10 и 20, 10 и 30 мол. % соответственно. NASICON на рис. 4 (кривая 1) идентифицирован как $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$.

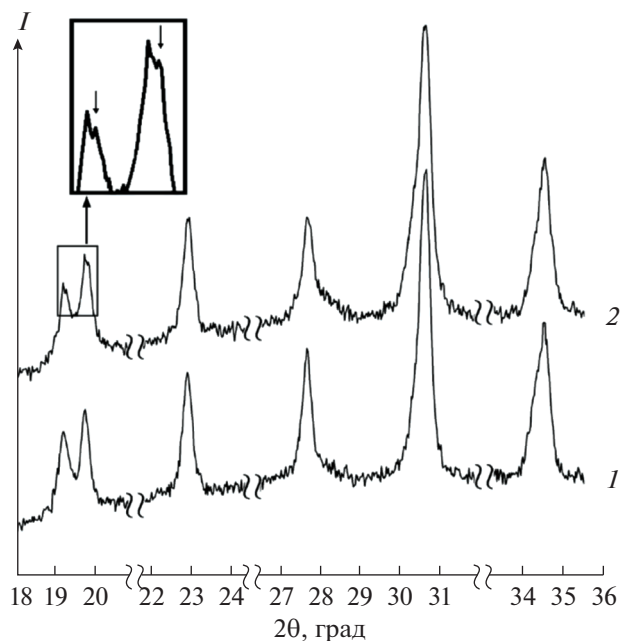


Рис. 3. Дифрактограммы состава $\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 8 и 20 (1), 8 и 25 (2) соответственно.

Дифрактограмма (рис. 4, кривая 2) имеет профиль, типичный для состава $\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$, что подтверждает увеличенное изображение. Дифракционные пики на рис. 4 (кривые 1 и 3) идентичны, дифрактограммы соответствуют $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, т.е. дополнительные количества одновременно Na и P позволяют получить продукт с составом кристаллической фазы, практически не отличающимся от состава с компенсирующими количествами.

Для всех исследованных материалов установлены количества дополнительных компонентов Na и P, при которых формируется заданный состав. В табл. 3 указаны две различные комбинации сверхстехиометрических значений добавляемых элементов для каждого из исследуемых составов. По данным РФА, повышение концентрации Na и P сверх указанных максимальных количеств приводит к значительному увеличению рентгеноаморфной фазы в материале. Результаты исследования указывают на необходимость одновременного непропорционального увеличения содержания Na и P в прекурсор для сохранения состава, полученного при минимальных дополнительных количествах. Отношение $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$ для NASICON с различными x , где Zr имеет постоянное значение, определяет состав полученного материала. Можно сделать вывод, что для получения желаемого состава требуется соблюдение следующего условия: отношение мольных количеств компонентов образца $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$ должно соответствовать определенному значению для каждого конкретного x .

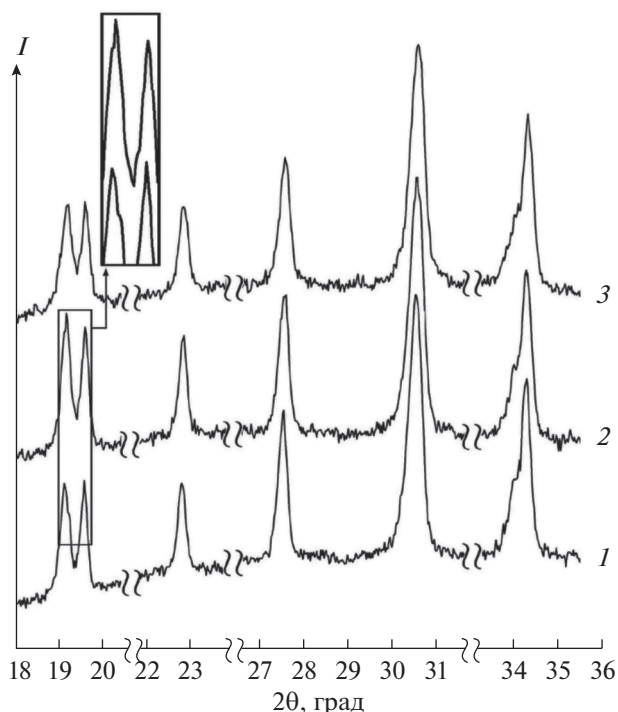


Рис. 4. Дифрактограммы состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (1); 10 и 20 (2); 10 и 30 (3) соответственно.

Для всех составов NASICON проведен расчет значений указанного отношения. Расчеты параметров элементарных ячеек кристаллических решеток экспериментальных образцов с минимальными дополнительными количествами Na и P, выполненные по методу Ритвельда, отражены в табл. 4. Для максимальных дополнительных количеств параметры аналогичны.

Доказана возможность получения заданного состава NASICON при различных количествах Na и P в составе прекурсора. Однако излишне добавленные компоненты входят, скорее всего, в состав рентгеноаморфной фазы, поскольку иных кристаллических структур, кроме NASICON, с помощью РФА не выявлено. Микроскопия подтверждает наличие незначительного дополнительного количества стеклофазы в образцах с повышенным содержанием указанных элементов. На рис. 5 приведен пример для состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. Средний размер зерна всех исследуемых материалов составляет 0.3 мкм.

Анализ полученных данных позволяет предложить формулу для расчета мольного соотношения компонентов прекурсора, необходимого для формирования заданного состава:

$$\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x), \quad (1)$$

где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Полученные по этой формуле материалы имеют минимально необхо-

Таблица 3. Варианты получения заданного состава NASICON при сверхстехиометрических количествах Na- и P-содержащих компонентов

№ п/п	Состав продукта синтеза	Минимальные дополнительные количества Na и P, мол. %			Максимальные дополнительные количества Na и P, мол. %		
		Na	P	Na/(Si + P)	Na	P	Na/(Si + P)
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2$ (т)	8	15	0.654	11	20	0.653
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	6	16	0.818	10	25	0.815
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	5	20	0.984	10	30	1.00
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	5	23	1.023	10	35	1.037
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	5	27	1.108	10	45	1.119

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток экспериментальных образцов NASICON

Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, мол.	Образец	Параметры элементарной ячейки					
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
		Å			град		
2.16 : 2 : 1 : 2.3	PDF: 01-084-1197	8.9348	8.9348	22.8486	90	90	120
	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	8.947(1)	8.947(1)	22.998(2)	90	90	120
2.65 : 2 : 1.5 : 1.74	PDF: 00-047-0515	8.980	8.980	22.930	90	90	120
	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	8.994(1)	8.994(1)	23.015(1)	90	90	120
3.15 : 2 : 2 : 1.2	PDF: 01-084-1200	15.6513	9.055	9.2198	90	123.742	90
	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	15.660(2)	9.058(1)	9.229(1)	90	123.840(5)	90
3.27 : 2 : 2.12 : 1.08	PDF: 01-084-1317	15.669	9.246	9.055	90	90	124.12
	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	15.674(2)	9.240(1)	9.061(1)	90	90	124.160(4)
3.52 : 2 : 2.35 : 0.82	PDF: 01-078-1240	9.097	9.097	22.680	90	90	120
	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12}$	9.087(1)	9.087(1)	22.793(2)	90	90	120

димые (компенсирующие) количества Na и P в прекурсор. Формула позволяет синтезировать любой NASICON линейки $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ в интервале $1.5 < x < 2.12$ без кристаллических примесей.

В табл. 5 указаны мольные соотношения компонентов прекурсора, рассчитанные по предложенной формуле, а также значения отношения $\text{Na}/(\text{Si} + \text{P})$, определяющие состав NASICON.

Таблица 5. Расчет мольного соотношения компонентов прекурсора по формуле (1)

№ п/п	Состав продукта синтеза	Состав прекурсора, Na : Zr : Si : P, моль	Отношение Na/(Si + P)
1	$\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12} + \text{ZrO}_2$ (т)	2.15 : 2 : 1 : 2.3	0.652
2	$\text{Na}_{2.5}\text{Zr}_2\text{Si}_{1.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_{12}$	2.65 : 2 : 1.5 : 1.74	0.818
3	$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	3.15 : 2 : 2 : 1.2	0.984
4	$\text{Na}_{3.12}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.12}\text{P}_{0.88}\text{O}_{12}$	3.27 : 2 : 2.12 : 1.07	1.025
5	$\text{Na}_{3.35}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.35}\text{P}_{0.65}\text{O}_{12} + \text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	3.5 : 2 : 2.35 : 0.82	1.104

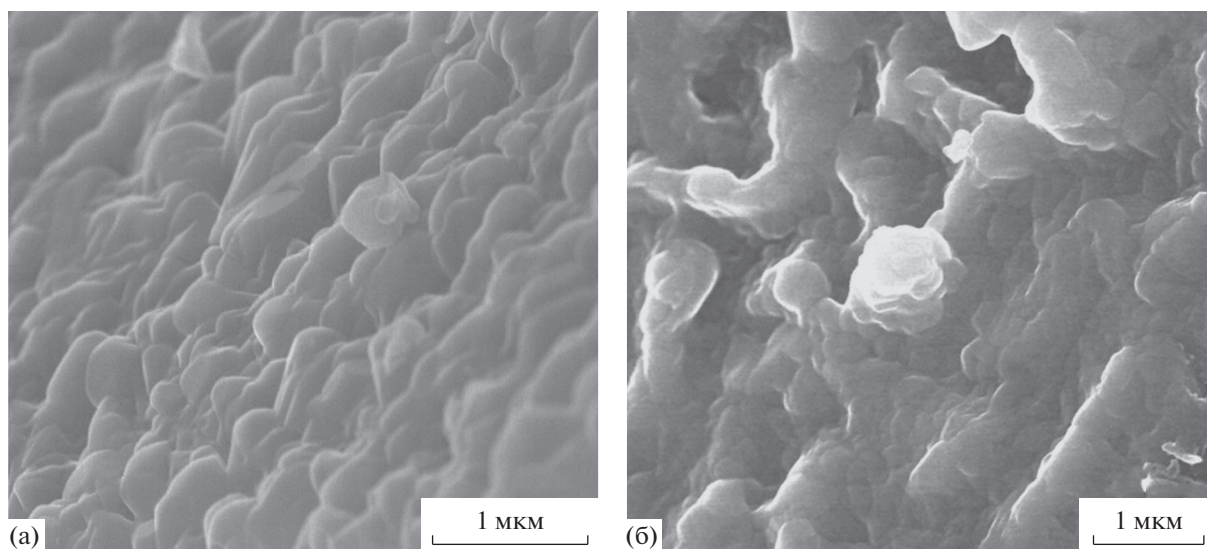


Рис. 5. Микрофотографии образцов состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ с избыточными количествами Na и P, мол. %: 5 и 20 (а), 10 и 30 (б) соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы условия процесса получения $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$), основанного на пиролизе растворов исходных компонентов в расплаве канифоли. Установлена прямая зависимость фазового состава продукта синтеза от сверхстехиометрических количеств натрия и/или фосфора в прекурсорах. Образование NASICON состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ происходит из прекурсора, полученного в соответствии с формулой $\text{Na} : \text{Zr} : \text{Si} : \text{P} = (1.15 + x) : 2 : x : (y - x)$, где $y = 3(1.20 + x)/(1 + x)$. Формула справедлива для системы олеат натрия–ацетилацетонат циркония–трибутилфосфат–тетраэтоксисилан–спирт–канифоль при температуре обжига прекурсора 1000°C . Однофазный состав продукта можно получить в диапазоне $1.5 \leq x \leq 2.12$. Мелкодисперсный материал имеет средний размер зерна $0.3 \mu\text{m}$.

Время синтеза NASICON составляет ~ 6 ч, что является минимальным из всех известных методов изготовления материала. Альтернативные способы уступают представленному по длительности процесса, энергоёмкости и трудозатратам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 205-2022-0002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hong H.Y.-P. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 173. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90073-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90073-8)
- Goodenough J.B., Hong H.Y.-P., Kafalas J.A. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 203. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
- Miyachi Y., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sens. Actuators, B. 2003. V. 93. № 1–3. P. 250. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00174-6)
- Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8. P. 12783. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.132>
- Meunier M., Izquierdo R., Hasnaoui L. et al. // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 127–129. P. 466. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00674-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00674-0)
- Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. // Sens. Actuators, B. 2001. V. 80. № 1. P. 28. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00878-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00878-4)
- Kim H.J., Choi J.W., Kim S.D., Yoo K.S. // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 544–545. P. 925. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.925>
- Jalalian-Khakhshour A., Phillips Ch., Jackson L. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
- Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 3. P. 1057. <https://doi.org/10.1111/jace.15988>
- Yang G., Zhai Y., Yao J. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4023. <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
- Noguchi Y., Kobayashi E., Plashnitsa L.-S. et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 101. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.038>
- Fuentes R.O., Marques F.M.B., Franco J.I. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 631.

13. *Fuentes R.O., Figueiredo F., Marques F.-M.B., Franco J.I.* // *Solid State Ionics*. 2001. V. 139. № 3–4. P. 309.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00683-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00683-X)
14. *Fuentes R.O., Figueiredo F.M., Marques F.M.B., Franco J.I.* // *Solid State Ionics*. 2001. V. 140. № 1–2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00701-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00701-9)
15. *Shimizu Y., Azuma Y., Michishita S.* // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1487.
16. *Naqash S., Tietz F., Yazhenskikh E. et al.* // *Solid State Ionics*. 2019. V. 336. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.017>
17. *Грищенко Д.Н., Курявый В.Г., Подгорбунский А.Б., Медков М.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601043>
18. *Грищенко Д.Н., Дмитриева Е.Э., Медков М.А.* // *Хим. технология*. 2022. Т. 23. № 10. С. 418.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-10-418-423>
19. *Narayanan S., Reid S., Butler S., Thangadurai V.* // *Solid State Ionics*. 2019. V. 331. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.003>
20. *Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N.* // *Solid State Ionics*. 2021. V. 366–377. P. 115671.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115671>
21. *Wang H., Zhao G., Wang S. et al.* // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 3. P. 823.
<https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>