

Научная статья
УДК 546.883+616-006.04
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА NASICON СО СТРУКТУРОЙ $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

Дина Николаевна Грищенко¹, Михаил Азарьевич Медков²

^{1, 2}*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

¹*grishchenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4508-2946>*

²*medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Аннотация

В настоящем исследовании для синтеза силикофосфата циркония и натрия со структурой $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ использовали пиролиз органических растворов в расплаве канифоли. Изучен фазовый состав и характеристики полученных материалов. Определены оптимальные концентрации компонентов прекурсора для получения состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ без кристаллических примесных фаз. Установлено, что снижение концентрации циркония в пределах 20 мол. % позволяет увеличить объемную и зернограничную проводимости керамики. Превышение этого значения снижает оба показателя удельной проводимости. Показано, что отсутствие примесных кристаллических фаз, соответствие основной проводящей фазы параметрам кристаллической решетки состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, а также наличие небольшого количества аморфной фазы на границах зерен обеспечивают наилучшую проводимость материала.

Ключевые слова:

NASICON, пиролиз органических растворов, Zr-дефицитный прекурсор

Благодарности:

исследования удельной проводимости образцов проведены А. Б. Подгорбунским в Институте химии ДВО РАН. Выражаем благодарность за сотрудничество.

Финансирование:

государственное задание ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN(0205)-2023-0003.

Для цитирования:

Грищенко Д. Н., Медков М. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав и свойства NASICON со структурой $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023.

Original article

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF NASICON WITH THE STRUCTURE $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

Dina N. Grishchenko¹, Mikhail A. Medkov²

^{1, 2}*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia*

¹*grishchenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4508-2946>*

²*medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>*

Abstract

In this study, pyrolysis of organic solutions in molten rosin was used to synthesize zirconium sodium silico-phosphate with the structure $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. The phase composition and characteristics of the obtained materials were studied. The optimal concentrations of precursor components were determined to obtain the composition $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ without crystalline impurity phases. It was found that reducing the zirconium concentration to within 20 mol% increases the volume and grain boundary conductivity of the ceramics. Exceeding this value reduces both specific conductivity indicators. It was shown that the absence of impurity crystalline phases, the correspondence of the main conducting phase to the parameters of the crystal lattice of the $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ composition, as well as the presence of a small amount of amorphous phase at the grain boundaries provide the best conductivity of the material.

Keywords:

NASICON, pyrolysis of organic solutions, Zr-deficient precursor

Acknowledgments:

The specific conductivity of the samples was studied by A. B. Podgorbunsky at the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences. We express our gratitude for the cooperation.

Funding:

State assignment of the Federal State Budgetary Institution Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic FWFN(0205)-2023-0003.

For citation:

Grishchenko D. N., Medkov M. A. Influence of synthesis conditions on the phase composition and properties of NASICON with the structure $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 139–144. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.023.

Введение

Силикофосфаты циркония и натрия, известные как NASICON, представляют собой класс материалов с перспективными физико-химическими свойствами, которые обладают хорошей ионной проводимостью и стабильностью в широком диапазоне температур [1; 2]. Эти материалы находят широкое применение в различных областях, чаще всего в технологиях хранения энергии [3]. Синтез материалов NASICON осуществляется различными методами, но основными принято считать твердофазный [4–6] и золь-гель [7; 8]. Твердофазный метод получения NASICON предполагает тщательное смешивание исходных твердых компонентов в необходимых соотношениях с последующим спеканием при высоких температурах (обычно более 1200 °C). Как правило, время синтеза материала составляет 1–3 дня. Золь-гель метод получения NASICON основан на процессах гидролиза и поликонденсации прекурсоров, которые приводят к формированию золя (коллоидного раствора), затем геля, который подвергается термообработке (обычно около 1000 °C) для кристаллизации материала. Время синтеза материала золь-гель методом составляет 5–7 дней. Метод оказывает значительное влияние на фазовый состав и структуру получаемых материалов. Например, при твердофазном синтезе из-за недостаточной диффузии могут появиться неоднородности в составе и структуре готового продукта. Золь-гель синтез позволяет получать однородные структуры при более низких температурах, но занимает значительно больше времени. Метод пиролиза органических растворов обладает рядом преимуществ перед двумя основными методами получения керамики. Он позволяет получить материал, однородный по составу, за 8–9 ч при температуре 1000 °C.

Целью работы являлось получение NASICON состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ и изучение его характеристик.

Результаты

Процесс получения материала методом пиролиза органических растворов в расплаве канифоли описан в работе [9]. В соответствии с описанием синтезирован образец из прекурсора со стехиометрическим соотношением компонентов. Дифрактограмма образца представлена на рис. 1, а. Основные дифракционные максимумы принадлежат фазе NASICON. Материал содержит примесные фазы: моноклинную и тетрагональную модификации ZrO_2 , а также паракелдышит ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$). Микрофотография (рис. 1, б) свидетельствует о получении образца с однородным составом и средним размером зерна 0,3 мкм. Границы зерен плохо спечены, между зернами наблюдаются поры.

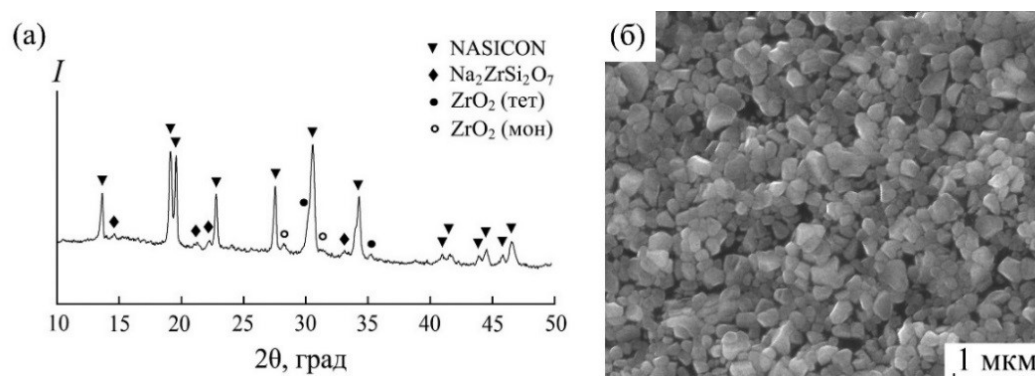


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) образца, полученного в соответствии с соотношением компонентов состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$

Общая проводимость материала зависит от переноса заряда внутри кристаллических зерен, по границам зерен, через поры, примеси или другие дефекты. В керамических материалах типа NASICON проводимость границ зерен ниже, чем проводимость самих зерен. Это связано с особенностями микроструктуры материала и механизмами переноса ионов натрия в нем. Границы зерен представляют собой области с нарушенной кристаллической структурой, где концентрация дефектов значительно выше, чем в объеме зерна. Примесные фазы создают изолирующие области, блокирующие диффузию Na^+ , и увеличивают сопротивление на границах зерен. Миграция ионов Na^+ через упорядоченную решетку является более эффективной, чем через неупорядоченные границы. Это означает, что границы зерен являются основным ограничивающим фактором для общей проводимости материала. К тому же присутствие моноклинной фазы ZrO_2 приводит к трещинообразованию в керамике. Причиной этого служит переход $\text{ZrO}_2(\text{мон}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{тет})$, сопровождающийся объемными изменениями решетки, что вызывает механические напряжения. Чтобы минимизировать общее сопротивление материала необходимо получить керамику без примесных фаз.

Формирование паракелдышита вызвано потерей фосфат-ионов в результате термической обработки прекурсора. Согласно работе [10], для компенсации летучего компонента нужны не менее 10 мол. % трибутилфосфата сверх стехиометрии. Дифрактограмма образца, в котором проведена компенсация фосфат-ионов в прекурсор, представлена на рис. 2, 1. Как видно из рисунка, компенсация позволяет не только удалить паракелдышит, но и $\text{ZrO}_2(\text{мон})$ из состава продукта. Однако $\text{ZrO}_2(\text{тет})$ остается в составе керамики в качестве примесной фазы.

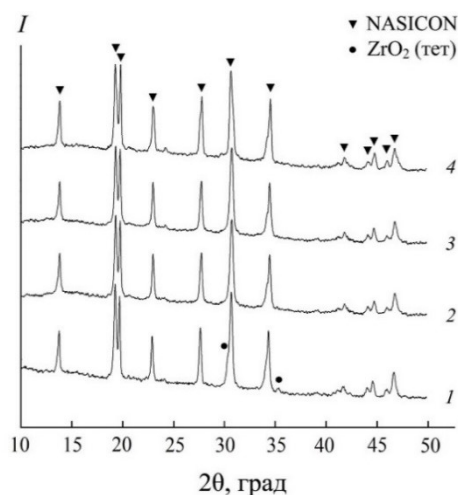


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов

Присутствие примесной фазы в составе продукта синтеза является причиной отклонения от стехиометрии и влияет на состав образующейся фазы NASICON. Подтверждением этого служат результаты расчета параметров элементарной ячейки полученного образца (табл. 1, № 1). Согласно расчетам, параметры не соответствуют составу $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, решетка которого имеет следующие размеры: $a = 15,6513 \text{ \AA}$, $b = 9,055 \text{ \AA}$, $c = 9,2198 \text{ \AA}$, $\beta = 123,742^\circ$ (PDF 01-084-1200). Согласно [11], среди силикофосфатов циркония и натрия линейки $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) состав $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ обладает максимальной ионной проводимостью. Ключевые особенности комплекса в оптимальном балансе между концентрацией подвижных ионов Na^+ и стабильностью структуры. Моноклинная сингония с пространственной группой $C2/c$ образует трехмерные каналы для быстрого перемещения Na^+ . Таким образом, получение кристаллической структуры, максимально соответствующей указанному составу, может способствовать увеличению объемной ионной проводимости. Предотвратить формирование $\text{ZrO}_2(\text{тет})$ можно, снизив процентное содержание циркония в составе прекурсора, что увеличивает относительное содержание трех компонентов: натрия, кремния

и фосфора. В табл. 1 представлены несколько вариантов изменения составов исходной смеси (№ 2–4), при которых, согласно дифрактограммам (см. рис. 2, 2–4), отсутствует примесная фаза $ZrO_2(\text{тет})$, а параметры больше соответствуют комплексу $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек кристаллических решеток исследуемых образцов

№ образца	Состав прекурсора Na:Zr:Si:P, мол.	Параметры элементарной ячейки			
		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$
1	3:2:2:1.1	15.6471(9)	9.0722(7)	9.2242(5)	124.052(4)
2	3:1.6:2:1.1	15.6658(8)	9.0649(6)	9.2197(5)	123.995(3)
3	3:1.33:2:1.15	15.6653(8)	9.0618(6)	9.2195(5)	124.011(3)
4	3:1.9:1.9:1.14	15.6590(10)	9.0558(6)	9.2226(5)	123.819(4)

Анализ данных растровой электронной микроскопии (рис. 3) свидетельствует о формировании стеклофазы на границах зерен исследуемых образцов. Эта стеклофаза позволяет спекаться материалу без прессования. Ионная проводимость твердотельных образцов исследована методом электрохимической импедансной спектроскопии при комнатной температуре по двухэлектродной схеме с применением блокирующих серебряных электродов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

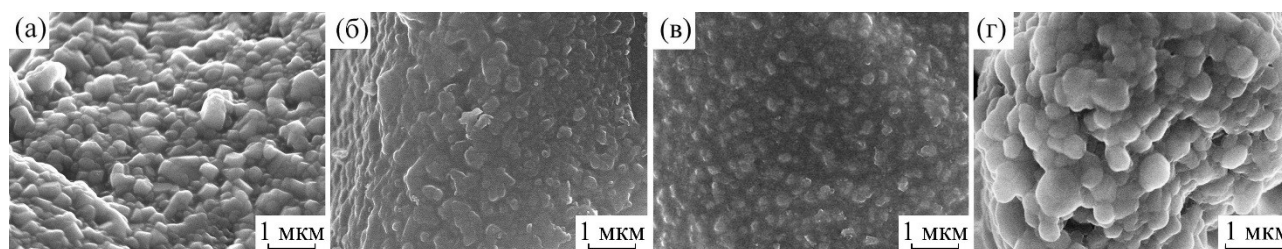


Рис. 3. Микрофотографии исследуемых образцов:
а — № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4

Таблица 2

Исследования электрической проводимости образцов

№ образца	Состав прекурсора Na:Zr:Si:P, мол.	Удельная электропроводность, См/см		
		σ_z	$\sigma_{гз}$	$\sigma_{общ}$
1	3:2:2:1,1	$3,57 \times 10^{-4}$	$4,45 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-5}$
2	3:1,6:2:1,1	$4,27 \times 10^{-4}$	$4,57 \times 10^{-5}$	$3,84 \times 10^{-5}$
3	3:1,33:2:1,15	$3,99 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-6}$
4	3:1,9:1,9:1,14	$4,38 \times 10^{-4}$	$0,99 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$

Объемная проводимость материала (σ_z) определяется совершенством кристаллической решетки, концентрацией вакансий Na^+ и геометрией проводящих каналов. Согласно проведенным исследованиям, значения объемной проводимости материалов имеют сопоставимые величины и распределяются в следующем порядке: № 4 > № 2 > № 3 > № 1. Это позволяет сделать вывод о том, что степень соответствия параметров решетки исследуемых составов параметрам эталонного соединения $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ оказывает прямое влияние на уровень объемной ионной проводимости материала. Данное наблюдение подчеркивает значимость структурных факторов в формировании транспортных свойств твердых электролитов.

Значения проводимости границ зерен материала ($\sigma_{гз}$) зависит от микроструктурных, химических и дефектных факторов. Исследования показывают, что значения зернограницной проводимости исследуемых материалов имеют величины, отличающиеся на два порядка, и распределяются в иной последовательности: № 4 > № 2 > № 1 > № 3. Наилучшую зернограницную проводимость имеет образец,

содержащий небольшие количества стеклофазы на границах зерен. Эта стеклофаза заполняет межзеренное пространство и способствует более плотному спеканию материала. Наихудшую зернограницную проводимость имеет образец с наименьшим размером зерна и максимальным количеством стеклофазы в составе материала. Образцы № 2 и № 1 обладают сопоставимыми значениями удельной проводимости границ зерен. Общая проводимость материалов уменьшается в ряду: № 4 > № 1 > № 2 > № 3.

Выводы

Методом пиролиза органических растворов получена керамика NASICON. Установлено, что плохое спекание и наличие фазы ZrO_2 блокируют перенос ионов натрия и ухудшают проводимость. Снизив концентрацию Zr-содержащего компонента в прекурсор, можно предотвратить формирование примесной фазы ZrO_2 в керамике, тем самым не допустить отклонения от стехиометрии в образующейся фазе NASICON. Аморфные фазы, обогащенные ионами Na^+ , способны увеличить проводимость материала за счет более плотного спекания зерен. Избыток стеклофазы негативно отражается на проводящих свойствах керамики. Оптимальными концентрациями компонентов для получения состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ можно считать следующие соотношения (мол.) $\text{Na}:\text{Zr}:\text{Si}:\text{P} = 3:1,9:1,9:1,14$.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности метода пиролиза органических растворов, содержащих в качестве исходных компонентов ацетилацетонат циркония, олеат натрия, трибутилфосфат, тетраэтоксисилан, а в качестве растворителей — этиловый спирт и расплав канифоли, для синтеза керамик типа NASICON.

Список источников

1. Ahmad H., Kubra K. T., Butt A., Nisar U., Iftikhar F. J., Ali G. Recent progress, challenges, and perspectives in the development of solid-state electrolytes for sodium batteries // *Journal of Power Sources*. 2023. V. 581. P. 233518.
2. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review // *Nano Mater. Sci.* 2019. V. 1, № 2. P. 91–100.
3. Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Yan W., Ramakrishna S. One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. P. 443–476.
4. Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L., et al. Solid-state synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 2291–2302.
5. Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. Microstructure–conductivity relationship of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102, № 3. P. 1057–1070.
6. Yang G., Zhai Y., Yao J., et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Na^+ -ion solid-state electrolyte // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 4023–4026.
7. Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. NASICON thick film-based CO_2 sensor prepared by a sol–gel method // *Sens. Actuators, B*. 2001. V. 80, № 1. P. 28–32.
8. Kim H. J., Choi J. W., Kim S. D., Yoo K. S. Thick-Film CO_2 Sensors Based on NASICON Synthesized by a Sol-Gel Process // *Mater. Sci. Forum*. 2007. V. 544–545. P. 925–928.
9. Грищенко Д. Н., Медков М. А. 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 // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68, № 8. С. 1042–1049.
10. Grishchenko D. N., Medkov M. A. The Effect of Na, Si, and P on the Phase Composition of Zirconium and Sodium Silicophosphates (NASICON) // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2024. Vol. 58, № 2. P. 261–265.
11. Fergus J.-W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes // *Solid State Ionics*. 2012. V. 227. P. 102–112.

References

1. Ahmad H., Kubra K. T., Butt A., Nisar U., Iftikhar F. J., Ali G. Recent progress, challenges, and perspectives in the development of solid-state electrolytes for sodium batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, vol. 581, pp. 233518.
2. Wang Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery—A short review. *Nano Mater. Sci.*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 91–100.
3. Wang L., Yang G., Peng S., Wang J., Yan W., Ramakrishna S. One-dimensional nanomaterials toward electrochemical sodium-ion storage applications via electrospinning. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 25, pp. 443–476.
4. Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L., et al. Solid-state synthesis of NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) using nanoparticle precursors for optimisation of ionic conductivity. *J. Mater. Sci.*, 2020, vol. 55, pp. 2291–2302.

5. Naqash S., Sebold D., Tietz F., Guillon O. Microstructure–conductivity relationship of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 102, no. 3, pp. 1057–1070.
6. Yang G., Zhai Y., Yao J., et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Na^+ -ion solid-state electrolyte. *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, pp. 4023–4026.
7. Tetsuya K., Miyachi Y., Shimanoe K., Yamazoe N. NASICON thick film-based CO_2 sensor prepared by a sol–gel method. *Sens. Actuators, B.*, 2001, vol. 80, no. 1, pp. 28–32.
8. Kim H. J., Choi J. W., Kim S. D., Yoo K. S. Thick-Film CO_2 Sensors Based on NASICON Synthesized by a Sol-Gel Process. *Mater. Sci. Forum.*, 2007, vol. 544–545, pp. 925–928.
9. Grishchenko D. N., Medkov M. A. Preparation of NASICON Silico Phosphates of Composition $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ by Pyrolysis of Solution in Melt. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 8, pp. 972–978.
10. Grishchenko D. N., Medkov M. A. The Effect of Na, Si, and P on the Phase Composition of Zirconium and Sodium Silicophosphates (NASICON). *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2024, vol. 58, no. 2, pp. 261–265.
11. Fergus J.-W. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 227, pp. 102–112.

Информация об авторах

Д. Н. Грищенко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

М. А. Медков — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией.

Information about the authors

D. N. Grishchenko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

M. A. Medkov — DSc (Chemistry), Professor, Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 19.06.2025; принята к публикации 02.07.2025.

The article was submitted 29.05.2025; approved after reviewing 19.06.2025; accepted for publication 02.07.2025.