

Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keramikos gamyba, struktūra, paviršiaus ir impedanso spektroskopijos tyrimai

Preparation, Structure, Surface and Impedance Spectroscopy of Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ Ceramics

Vilma Venckutė¹, Antonija Dindunė², Dagnija Valdniece², Aija Krumina², Martynas Lelis³, Vitalija Jasulaitienė⁴, Andrius Maneikis⁴, Saulius Daugėla¹, Tomas Šalkus¹, Algimantas Kežionis¹, Antanas F. Orliukas¹

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9/3, LT-10222 Vilnius, Lietuva

²Neorganinės chemijos institutas, Rygos technikos universitetas, Paula Valdena g. 3/7, LV-1048, Rīga, Latvija

³Vandenilio energetikos technologijų centras, Lietuvos energetikos institutas, Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas, Lietuva

⁴Fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10222 Vilnius, Lithuania

vilma.venckute@ff.vu.lt

Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ milteliai buvo sintezuoti kietųjų fazių reakcijos metodu. Rentgeno spindulių difrakcijos analizė parodė, kad Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ susideda iš dviejų fazių: triklininės Na₂MnP₂O₇ (erdvinė simetrijos grupė P 1̄), bei tetragoninės Na₂ZnP₂O₇ (erdvinė simetrijos grupė P4₂/mmm). Na₂MnP₂O₇ fazė sudarė 38,4%, o Na₂ZnP₂O₇ – 61,6% skaičiuojant pagal masę. Cheminė miltelių bei iškepintos keramikos sudėtis buvo ištirta Rentgeno spindulių dispersijos (EDX) bei Rentgeno spindulių fluorescencijos (XFS) spektroskopijos būdais. Paviršiaus elementinė sudėtis buvo ištirta Rentgeno spindulių fotoelektronų (XPS) spektrometru. Kaip parodė skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) nuotrauka, Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keramikos kristalitų dydžiai yra nuo 3 μm iki 21 μm.

Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keraminiai milteliai buvo suspausti į tabletes 200 MPa slėgiu. Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keramikos kepinimo temperatūra buvo 953 K, o kepinimo trukmė – 2 h. Gautos keramikos tankis siekė 3,08 g/cm³. Impedanso spektroskopijos matavimams ant cilindro formos bandinėlių buvo tepama platinos pasta ir atkaitinama esant 920 K temperatūrai.

Atliekant impedanso matavimus dviejų elektrodų metodu [1], realiosios laidumo dalies priklausomybė nuo dažnio Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keramikoje rodo dispersijos sritį, kuri pasislenka į aukštesnių dažnių pusę kylant temperatūrai nuo 350 K iki 700 K. Tai yra relaksacinio tipo dispersijos požymis. Laidumo dispersija virš 350 K yra siejama su Na⁺ jonų pernaša keramikos kristalituose. Intervale nuo 300 K iki 360 K buvo pastebėtas nukrypimas nuo Arenijaus dėsnio. Kaitinimo stadijos metu temperatūrai kylant nuo 300 K iki 350 K laidumas mažėjo. Tai yra susiję su vandens išgarinimu iš keramikos. Panaši anomalija pasireiškė ir vėsinimo metu: intervale nuo 330 K iki 300 K staigiai pradėjo didėti keramikos laidumas dėl vandens adsorbcijos. Panašios anomalijos 300-360 K intervale buvo stebėtos ir tiriant Na₂MnP₂O₇, NaCsZnP₂O₇ bei Na₂ZnP₂O₇ keramikas.

Temperatūrų intervale nuo 600 K iki 630 K buvo pastebėtas Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ kristalitų laidumo aktyvacijos energijos pasikeitimas nuo 0,7 eV, kai temperatūra 350-600 K, iki 0,9 eV, kai temperatūra didesnė nei 630 K. Šis pasikeitimas siejamas su faziniu virsmu Na₂MnP₂O₇ fazėje [2].

Visame tirtame temperatūrų intervale nuo 300 K iki 700 K pastebėtas dielektrinės skvarbos didėjimas kaitinant keramiką. ε' didėjimas kylant temperatūrai yra sąlygotas elektroninės poliarizacijos, gardelės virpesių ir Na⁺ jonų migracinės poliarizacijos Na₂Zn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ kristalituose.

Reikšminiai žodžiai: superjonikai, natrio jonų baterijos, pirofosfatai, impedanso spektroskopija.

Literatūra:

- [1] T. Šalkus et al. *Matter. Sci. Eng. B* **172**(2), 156 (2010).
- [2] S. Daugėla et al. *Solid State Ionics* **302**, 72 (2017).