

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.056+66.096.4

ПОЛУЧЕНИЕ NASICON СОСТАВА $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ПИРОЛИЗОМ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ: ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

© 2023 г. Д. Н. Грищенко^а, *, В. Г. Курявый^а, А. Б. Подгорбунский^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 01.07.2022 г.

После доработки 08.08.2022 г.

Принята к публикации 27.08.2022 г.

Разработан новый перспективный способ синтеза NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) пиролизом органических растворов. В качестве прекурсоров использованы олеат натрия, олеат цирконила, трибутилфосфат, тетраэтоксисилан. Установлены молярные отношения компонентов смеси для образования NASICON. Доказано влияние натрия на образование фазы диоксида циркония. Получен мелкодисперсный материал со средним размером зерна 0.2 мкм. Исследованы изменения морфологии и состава в зависимости от времени и температуры обжига образца. Результаты подтверждены методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Для уточнения параметров кристаллической решетки выполнен полнопрофильный анализ методом Ритвельда. Процесс получения NASICON занимает ~9 ч, т.е. он наименее длительный из всех альтернативных способов его синтеза. Преимущества данного метода заключаются в возможности снижения температуры спекания, отсутствии необходимости контролировать множество параметров во время синтеза, минимизации длительности и многостадийности процесса. Метод способствует разработке и получению более перспективных ион-замещенных структур.

Ключевые слова: пиролиз органических растворов, NASICON, параметры элементарной ячейки, фазовый состав, твердый электролит, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0044457X22601043, **EDN:** GVETOJ

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой NASICON и химической формулой $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, где $0 < x < 3$, известны уже более пятидесяти лет. Основные исследования сосредоточены на составах $1.8 < x < 2.2$, так как именно в этом диапазоне NASICON обладает более высокой ионной проводимостью [1, 2]. В настоящее время разработаны перспективные материалы на основе данного структурного типа, где Na, Zr и/или Si заменены изовалентными элементами [2, 3]. Соединения NASICON могут быть получены в виде поликристаллических керамических компактов, монокристаллов или тонких пленок в зависимости от назначения материала. Основное применение этого типа соединений – твердый электролит в натрий-ионной аккумуляторной батарее. Тонкие или толстые пленки твердого электролита NASICON используются для ионоселективных электродов или газовых сенсоров устройств [4–6].

В настоящее время существует множество методов синтеза NASICON: твердофазный [7–9], золь-гель [10–12], негидролитический [13], осаждение [14], механохимический синтез [15] и

др. Основными считаются твердофазный и золь-гель методы. Первый основан на несколько раз повторяющихся стадиях длительного механического измельчения, прессования и спекания материала при высоких температурах (обычно ~1200°C). Главные недостатки метода – многостадийность и длительность процесса, который занимает 30–50 ч. Золь-гель метод основан на процессах контролируемого гидролиза соединений в водной, органической или спиртовой среде. Известно, что золь-гель метод позволяет получить NASICON с большей однородностью и меньшим размером зерна при более низких температурах. Однако необходимость контролировать множество параметров во время синтеза (pH, скорость добавления компонентов, температуру растворов) вносит существенные трудности в процесс, который занимает обычно 20–30 ч.

Получить чистый продукт предлагаемыми методами достаточно сложно. Синтез NASICON обычно сопровождается образованием дополнительных фаз: SiO_2 , ZrSiO_4 , Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 . Чаще всего это ZrO_2 моноклинной или тетрагональной сингонии. Присутствие примесных фаз может значительно ухудшить характеристики создан-

ных керамических материалов. Считается, что диоксид циркония и различные силикатные фазы снижают ионную проводимость электролитов [16]. Фосфаты и аморфные стеклообразные фазы признаны химически нестабильными [17], и их наличие в NASICON приводит к ограниченной практической применимости материалов. Идентификация вторичных фаз имеет решающее значение для определения их потенциального влияния на характеристики NASICON.

Цель настоящей работы – разработка метода синтеза NASICON пиролизом органических растворов. Изучение фазообразования, зависящего от состава прекурсора, и условий обработки материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами прекурсора служили олеат цирконила ($C_{36}H_{66}O_5Zr$, 98%, Реахим, Россия), олеат натрия ($C_{18}H_{33}O_2Na$, 98%, Sigma Aldrich, Germany), трибутилфосфат ($C_{12}H_{27}O_4P$, 99%, Acros Organics, USA), тетраэтоксисилан ($C_8H_{20}O_4Si$, 99.5%, Реахим, Россия). В качестве органического растворителя использовали толуол (C_7H_8 , 99.5%, Компонент-Реактив, Россия).

Рассчитанные количества олеатов натрия и цирконила растворяли в толуоле при температуре 60–70°C. В полученный прозрачный органический раствор добавляли трибутилфосфат и тетраэтоксисилан, перемешивали и выполняли отгонку растворителя при температуре 110°C. Смесь компонентов подвергали термической обработке в муфельной печи Nabertherm L5/13/B180 при 60°C в течение 30 мин для формирования аморфного порошка. Нагрев осуществляли со скоростью 5 град/мин, остывание происходило в открытом муфеле без извлечения образца. Остывший образец измельчали ручным сухим способом в течение 1 мин и подвергали обжигу при температуре 700–1300°C в течение 30 мин. Нагрев осуществляли со средней скоростью 9 град/мин, остывание происходило в открытом муфеле без извлечения образца. Получены порошки NASICON состава $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Состав изготовленного материала исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe Stadi P с использованием программы поиска EVA и базы порошковых данных ICDD PDF-2. Для определения качественного и количественного элементного состава, а также морфологии образцов использовали метод растворной электронной микроскопии. Изображение поверхности объекта с высоким пространственным разрешением снимали на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S5500. Параметры кристаллической решетки полученного материала уточняли методом Ритвельда с помощью про-

граммы FULLPROF. Расчет производили для моноклинной фазы $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ с пр. гр. $C2/c$ и параметрами решетки: $a = 15.6513$, $b = 9.055$, $c = 9.2198$ Å, $\beta = 123.742^\circ$ (PDF 01-084-1200).

Электропроводность измеряли при комнатной температуре методом электрохимической импедансной спектроскопии по двухэлектродной схеме с использованием анализатора частотного отклика SI 1260 и Dielectric Interface 1296 (Solartron). Частотный диапазон измерений составил 1 Гц–1 МГц с разверткой 10 точек на декаду, амплитуда возбуждающего сигнала – 0.5 В. Удельную электропроводность (σ) рассчитывали путем моделирования полученных импедансных спектров методом эквивалентной электрической цепи с помощью программы ZView (Scribner Association) с учетом геометрии образца по формуле $\sigma = l/R_bS$, где l – толщина таблетки, S – площадь электрода, R_b – объемное сопротивление, рассчитанное при моделировании экспериментальных данных. Пробоподготовку осуществляли посредством холодного прессования (давление 140 и 300 МПа) порошка керамики в таблетки диаметром 15 мм, толщиной 1.8–3 мм с последующим нанесением серебряной токопроводящей краски. Использовали порошок керамики, отожженный при 1100°C в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что смешивание исходных компонентов в стехиометрическом соотношении (Na : Zr : Si : P = 3 : 2 : 2 : 1) позволяет получить продукт, состоящий из трех фаз: моноклинного $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (PDF 01-084-1200), триклинного $Na_2ZrSi_2O_7$ (PDF 00-039-0209) и тетрагонального ZrO_2 (PDF 01-079-1769). Опытным путем установлено, что образование максимально чистого целевого продукта ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) происходит при мольном соотношении компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4, т.е. при сверхстехиометрических количествах Na, Zr, P.

Недостаток фосфора при стехиометрическом смешивании может быть связан с его частичным удалением в газовую фазу в виде фосфорного ангидрида. Вследствие этого исходная смесь компонентов становится дефицитной по содержанию элемента, что провоцирует образование $Na_2ZrSi_2O_7$. О потерях фосфора сообщалось в ряде исследований, где использовались иные методы синтеза [10, 18]. Недостаток циркония вызывает кристаллизация ZrO_2 , которая происходит перед образованием NASICON. Известно [14], что это приводит к отклонению от стехиометрии смеси и препятствует формированию $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. Недостаток натрия связан, скорее всего, с его участием в образовании незначительных по количеству фаз, которые не обнаруживает РФА. Они

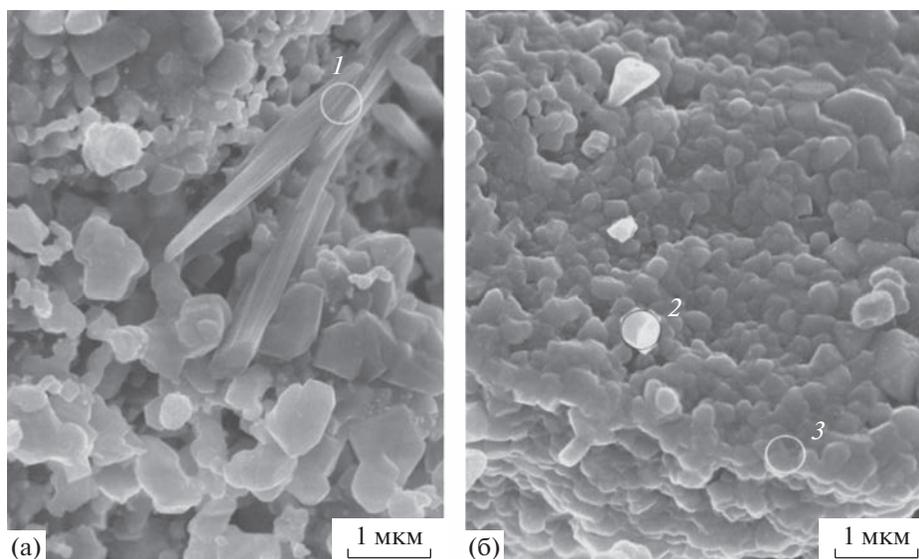


Рис. 1. Микрофотографии нетипичных для NASICON кристаллов.

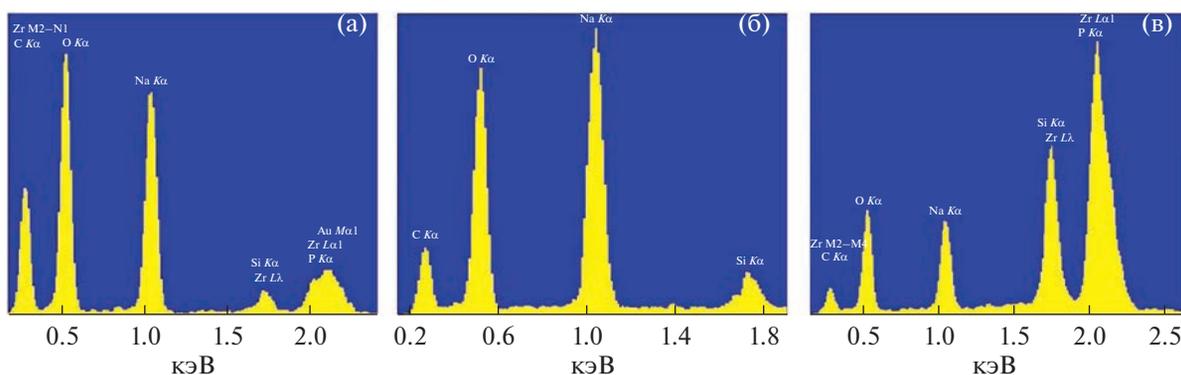


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры образца в областях сканирования, отмеченных на рис. 1: 1 (а); 2 (б); 3 (в).

могут быть выявлены методом электронной микроскопии при тщательном изучении образцов. Например, установлено присутствие нетипичных для NASICON кристаллов в форме уплощенных призм со средними размерами $0.3 \times 0.6 \times 3$ мкм (рис. 1а). Выявлены также кристаллы в форме шестиугольной призмы с размерами $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ мкм (рис. 1б). Энергодисперсионные спектры показывают наличие большого количества Na в их составе (рис. 2а, 2б). Для сравнения на рис. 2в представлен энергодисперсионный спектр NASICON. Принадлежность кристаллов к тому или иному соединению определить не удалось ввиду спектрального рассеяния от прилегающих зон. Предположительно, это кристаллы карбоната натрия. В работах [5, 9] сообщали о необходимости добавлять Na выше стехиометрических количеств, ссылаясь на его улетучивание из прекурсора при получении NASICON. Но соединения натрия, используемые в синтезе, не являются ле-

тучими. Например, в твердофазном методе недостаток натрия чаще всего вызван непрореагировавшими исходными Na-содержащими соединениями [6].

В то же время нами установлено, что увеличение концентрации только натрия в исходной смеси приводит к повышению содержания паракельдышита ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) в образце. Это обусловлено тем, что соотношение Na : Zr в $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ составляет 2 : 1, а в NASICON – 1.5 : 1. Полученные данные согласуются с результатами работы [1], где добавление натрия и кремния в прекурсор (использовано соединение Na_2SiO_3 в количестве 7 мас. %) сопровождается появлением в образце NASICON примесей $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ и Na_3PO_4 . Нами также выявлено, что повышение концентрации только циркония в исходной смеси увеличивает содержание фазы ZrO_2 в конечном продукте. Причем кроме тетрагонального появляется и мо-

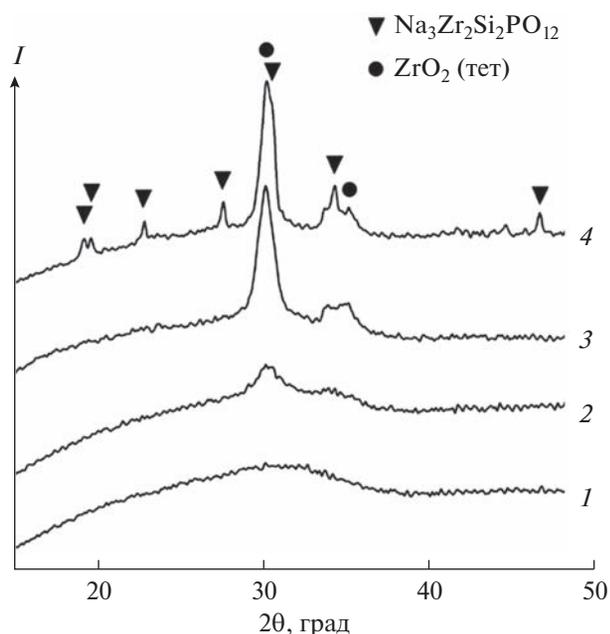


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированного образца при различных температурах обжига прекурсора: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900°C.

ноклиновый диоксид циркония. В процессе экспериментов установлено, что одновременное увеличение количеств Na и Zr в исходной смеси является необходимым условием для минимизации примесных фаз.

Обжиг состава с мольным соотношением компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4 после отгонки растворителя сопровождается следующими фазовыми превращениями: при 600°C образуется рентгеноаморфный продукт; при 700°C появляется фаза тетрагонального ZrO_2 ; в интервале температур 800–900°C образуется $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (рис. 3). При дальнейшем увеличении температуры обнаружена тенденция к уменьшению относительного количества ZrO_2 . Снижение содержания указанной фазы с увеличением температуры отмечено в работе [14]. Авторы предполагают, что тетрагональный ZrO_2 является промежуточным продуктом образования $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$.

Результаты наших исследований свидетельствуют о возможности образования $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ при смешивании исходных компонентов в диапазоне мольных соотношений 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4–3.6 : 2.4 : 2 : 1.4, т.е. 20%-ное увеличение Zr в системе при одновременном увеличении Na с сохранением отношения Na : Zr = 1.5 не влечет образования дополнительных фаз или увеличения фазы ZrO_2 . Таким образом, дополнительные количества Na препятствуют образованию фазы ZrO_2 в NASICON. Это согласуется с результатами работы [1], в которой установлено, что избыток Na сдерживает по-

явление ZrO_2 . Именно образование ZrO_2 негативно сказывается на значениях ионной проводимости керамики [19] вследствие фазового перехода, сопровождающегося изменением объема и приводящего к образованию трещин в электролите. Известно [1, 18, 20], что введение в прекурсор дополнительных количеств Na-содержащих компонентов (в пределах 5–10 мас. %) приводит к увеличению проводимости NASICON. Причины изменения исследователи связывают с увеличением постоянных решетки и, как следствие, увеличением в каркасной структуре керамики размера канала, необходимого для миграции Na. По-видимому, снижение содержания примесной фазы ZrO_2 за счет дополнительных количеств Na можно рассматривать в качестве одной из причин увеличения ионной проводимости материала. Следует отметить, что для сохранения чистоты конечного продукта в нашей системе возможно лишь незначительное превышение Na в стехиометрическом для NASICON отношении Na : Zr = 1.5, иначе в качестве примеси в образцах появится паракелдышит. Допустимое значение отношения находится в пределах $1.5 < Na : Zr < 1.6$.

Для дальнейших исследований и сравнения выбраны образцы с мольными соотношениями компонентов 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4 (NAS1) и 3.6 : 2.4 : 2 : 1.4 (NAS2). Известно, что с увеличением температуры и длительности обжига материала в его составе появляются дополнительные фазы, влияющие на свойства конечного продукта. В связи с этим исследована устойчивость обоих образцов к изменению температурного и временного режима обработки. На рис. 4 представлены результаты обжига образцов NAS1 и NAS2 в течение 30 мин в интервале температур 1000–1300°C.

Фаза ZrO_2 тетрагональной сингонии присутствует в NAS1 в качестве дополнительной фазы в следовых количествах при всех температурах обжига прекурсора (рис. 4а), что связано, как указано ранее, с более ранней кристаллизацией ZrO_2 перед образованием NASICON. Содержание этой фазы в образце NAS2 гораздо выше (рис. 4б). Фаза ZrO_2 моноклиновой сингонии появляется в NAS1 при температуре 1300°C (рис. 4а). Рентгенофазовый анализ образца NAS2 выявляет эту фазу уже при 1200°C, и с увеличением температуры ее содержание растет (рис. 4б). Примечательно, что возрастание не происходит за счет изменения концентрации тетрагонального ZrO_2 , а, следовательно, за счет содержания циркония в целевой фазе. Установлено влияние времени спекания на фазовый состав материала. Образец NAS2 более устойчив к длительной температурной обработке, чем NAS1. Фаза моноклинового ZrO_2 появляется у него при девятичасовой обжиге (рис. 5б), тогда как у NAS1 эта фаза наблюдается уже при шестичасовой обработке (рис. 5а). Для

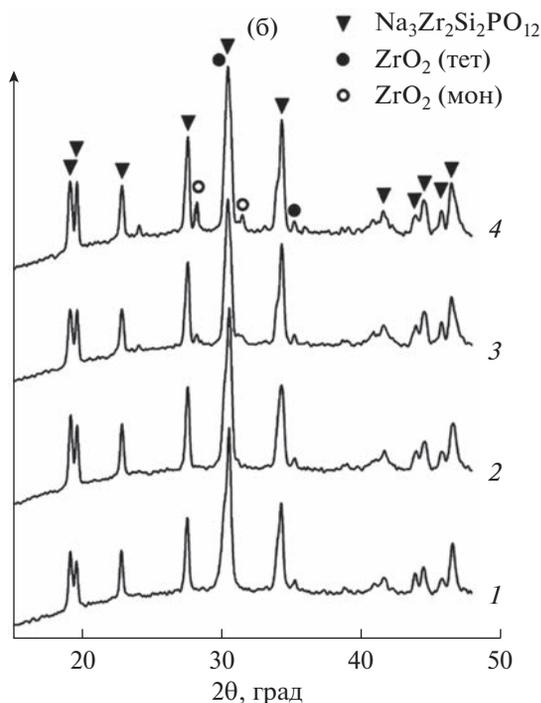
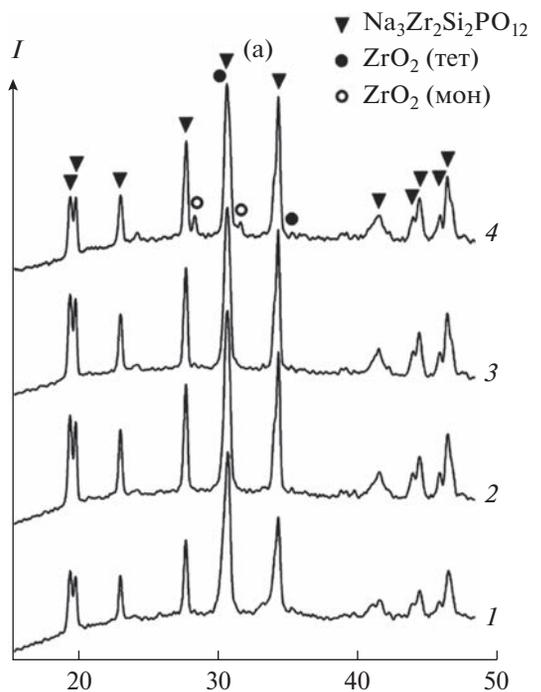


Рис. 4. Дифрактограммы образцов NAS1 (а) и NAS2 (б): 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1200; 4 – 1300°C.

чистоты эксперимента обжиг проводили при температуре 1100°C, при которой в дифракционных картинах обоих образцов моноклинный ZrO_2 не наблюдается.

Условия обжига образцов отражаются на изменении параметров элементарной ячейки NASICON (табл. 1). Установлено, что с повышением

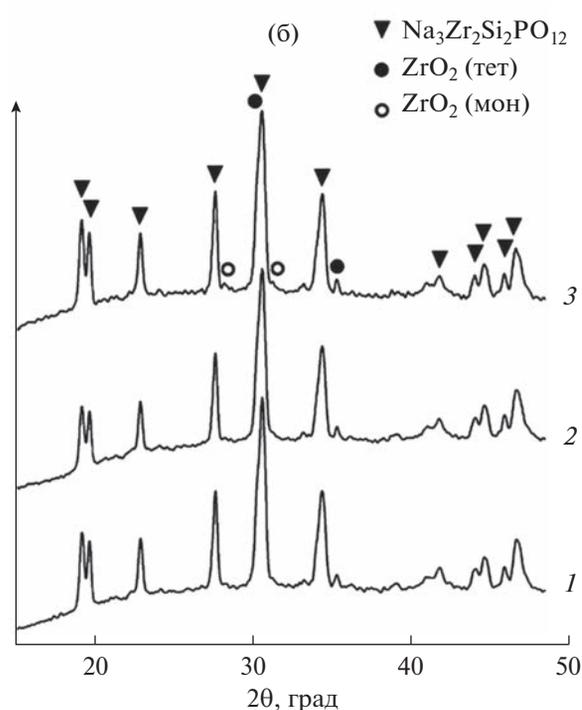
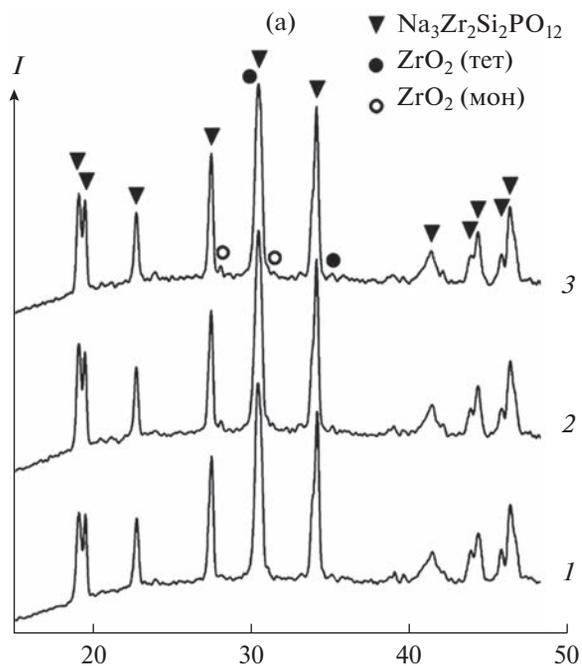


Рис. 5. Дифрактограммы образцов NAS1 (а) и NAS2 (б) с длительностью обжига при 1100°C: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 9 ч.

температуры обжига параметры ячейки в основном существенно снижаются, тогда как с увеличением длительности обжига незначительно возрастают. Поскольку не все значения меняются пропорционально, объем элементарной ячейки является более показательной величиной. Ре-

Таблица 1. Изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки NASICON в зависимости от температуры и времени обжига образцов

Образец	Температура обжига, °С	Длительность обжига, ч	Параметры элементарной ячейки, Å, град				Объем элементарной ячейки, Å ³
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
NAS1	1000	0.5	15.6953	9.0644	9.2349	124.197	1086.686
NAS1	1100	0.5	15.6834	9.0712	9.2199	124.068	1086.569
NAS1	1200	0.5	15.6874	9.0713	9.2102	124.058	1085.843
NAS1	1300	0.5	15.6745	9.0720	9.2053	124.011	1085.057
NAS1	1100	3	15.6846	9.0665	9.2119	124.031	1085.620
NAS1	1100	6	15.6896	9.0728	9.2099	124.073	1085.947
NAS1	1100	9	15.6916	9.0723	9.2117	124.094	1085.968
NAS2	1000	0.5	15.6575	9.0929	9.2568	124.336	1088.256
NAS2	1100	0.5	15.6280	9.0869	9.2283	123.928	1087.383
NAS2	1200	0.5	15.6288	9.0732	9.2278	123.875	1086.416
NAS2	1300	0.5	15.6354	9.0636	9.2281	123.842	1086.179
NAS2	1100	3	15.6150	9.0922	9.2380	124.030	1086.950
NAS2	1100	6	15.6136	9.0937	9.2415	124.029	1087.456
NAS2	1100	9	15.6111	9.1002	9.2453	124.075	1087.917

зультаты указывают на то, что изменение объема элементарных ячеек образцов NAS1 и NAS2 происходит с сохранением общей тенденции, характерной для определенного режима обработки материала. Наблюдаются различия в величинах. Объем элементарной ячейки для образца NAS1 находится в пределах 1085.057–1086.686 Å³, а для NAS2 – в пределах 1086.179–1088.256 Å³.

С изменением температуры обжига меняется морфология образцов. На рис. 6 представлены микрофотографии NAS1, отожженного при температурах 1000–1300°C. Образец NAS2 в указанном температурном интервале выглядит аналогично. Обжиг прекурсора при 1000°C позволяет формироваться материалу, границы зерен которого четко не определены (рис. 6а). Это указывает на наличие аморфной фазы вокруг зерна. Фаза агломерирует частицы, поэтому размер зерна можно назвать лишь условно 0.1–0.2 мкм. Образцы, полученные при 1100°C, характеризуются сравнительно однородным размером зерен 0.1–0.3 мкм с достаточно четкими контурами (рис. 6б). Форма кристаллов – неправильные многогранники. В образцах, отожженных при 1200°C, наблюдаются неоднородные по форме частицы. Средний размер зерен, имеющих форму многогранников, составляет 0.4 мкм. Отдельные частицы имеют кубическую форму, они крупнее многогранников и достигают размера 0.7 мкм (рис. 6в). Обжиг материала при 1300°C формирует кристаллы размером 0.4–0.8 мкм (рис. 6г). Присутствуют кристаллы кубической формы. Энергодисперсионные спектры, снятые для различных видов кристал-

лов, свидетельствуют об их идентичном составе. Результаты исследований указывают на тенденцию к увеличению размера зерна с повышением температуры спекания материала.

Изучено изменение морфологии образцов с увеличением длительности обжига, который осуществляли при температуре 1100°C. Микрофотографии NAS1 (рис. 7) свидетельствуют об уплотнении материала за счет увеличения размера зерна. Размер зерен после трехчасового обжига менее однородный, чем у образцов с получасовой выдержкой, и составляет 0.2–0.4 мкм, после шестичасового обжига – 0.2–0.5 мкм, после девятичасового – 0.2–0.8 мкм. Форма кристаллов – неправильные многогранники. Для образца NAS2 получены аналогичные результаты. Отдельно хочется отметить, что электронная микроскопия не выявила каких-либо признаков фазы ZrO₂ в синтезированном материале. В работе [21] высказано предположение, что соединение присутствует в образцах не в виде дискретных частиц, а в виде непрерывной фазы, локализованной на границах зерен.

Лучшие значения электрической проводимости (1.2×10^{-3} – 1.8×10^{-3} См/см) показывают образцы NASICON, полученные методом искрового плазменного спекания [22]. Для материалов, изготовленных традиционными методами, характерны следующие значения: 8.57×10^{-5} – 1.28×10^{-3} См/см. Большой разброс данных в основном объясняется разной плотностью и микроструктурой образцов, что напрямую связано с условиями их обработки и прессования. Так, на-

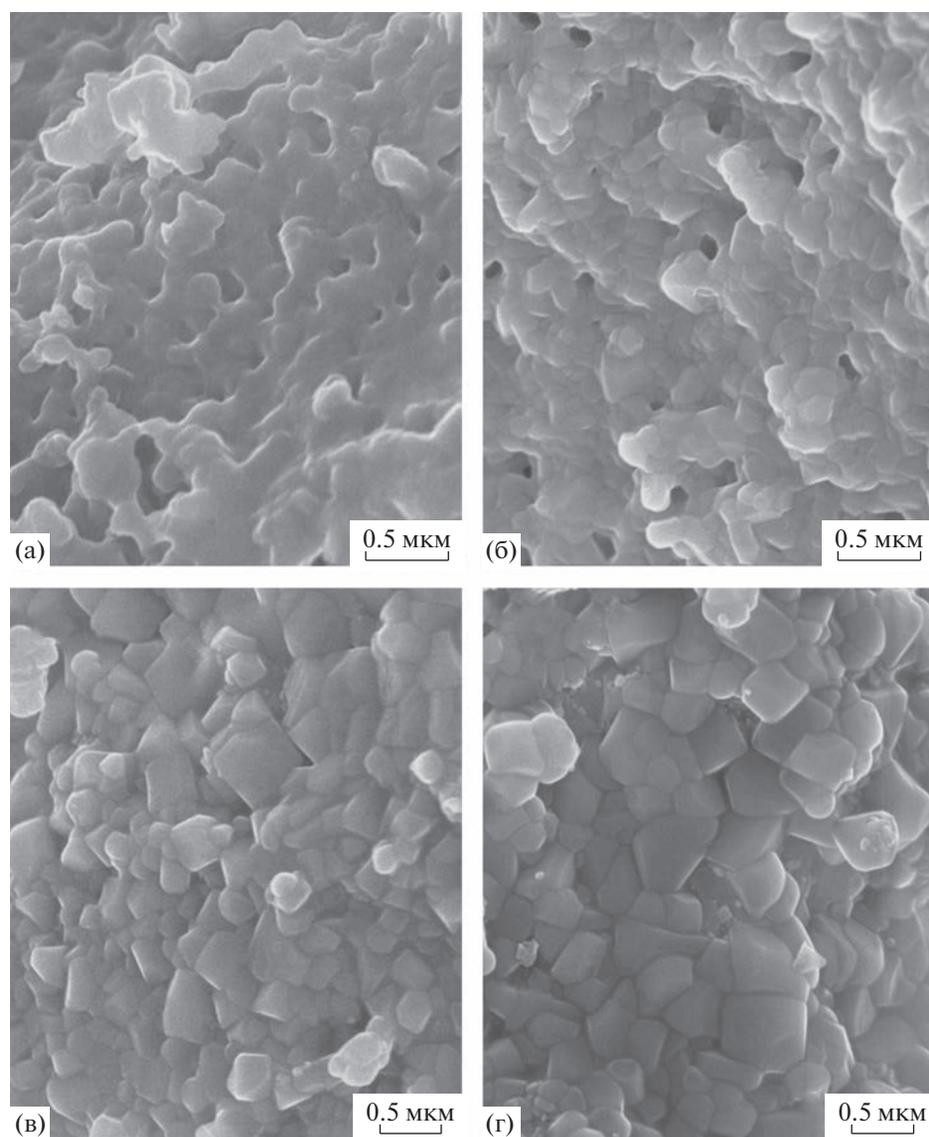


Рис. 6. Микрофотографии образца NAS1, полученного при разных температурах обжига: а – 1000, б – 1100, в – 1200, г – 1300°C.

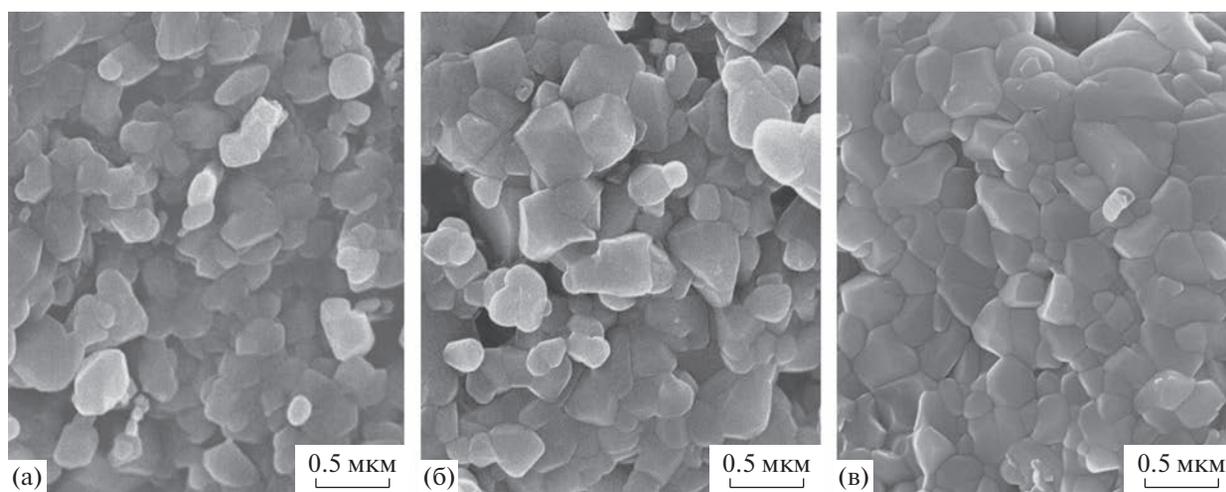


Рис. 7. Микрофотографии образца NAS1, полученного при 1100°C, с длительностью обжига: а – 3, б – 6, в – 9 ч.

Таблица 2. Результаты исследования электрической проводимости твердотельных образцов NAS1 и NAS2

Образец	Прессование образца, МПа	Длительность спекания, ч	Удельная электропроводность, См/см	Диапазон частот расчета R_b , кГц
NAS2	140	0	1.23×10^{-5}	15.8–630.9
NAS2	140	4	2.42×10^{-5}	25.1–794.3
NAS2	300	4	4.55×10^{-5}	39.8–630.9
NAS1	300	0	4.46×10^{-5}	12.6–398.1

пример, в работах [16, 21] материал прессовали при 98 МПа, в работах [1, 19] – при 150 МПа, в [14] – при 300 МПа, а в [12] – при 500 МПа. Длительность спекания полученных твердотельных образцов также существенно различалась и составляла от 6 до 40 ч. Как известно [11, 12, 14], указанные условия подготовки материала являются ключевым фактором, определяющим показатели проводимости для исследуемых материалов.

Нами была изучена электропроводность образцов NAS1 и NAS2 в зависимости от условий обработки материала. Прессованию подвергали порошок NASICON, отожженный при 1100°C в течение 30 мин. Результаты представлены в табл. 2. Удельная проводимость твердотельного образца NAS2, изготовленного при 140 МПа без последующего спекания, составляет 1.23×10^{-5} См/см. Четырехчасовой обжиг спрессованного материала приводит к двукратному увеличению показателя. Прессование при 300 МПа и последующий обжиг увеличивают проводимость еще в ~2 раза. Спрессованный при 300 МПа без обжига образец NAS1 имеет практически такое же значение проводимости, как подвергнутый четырехчасовому обжигу NAS2. Таким образом, несмотря на сходство морфологии и фазового состава обоих образцов, NAS1 имеет лучшие показатели проводимости, чем NAS2. Скорее всего, это связано с наличием в составе NAS2 более высокого содержания ZrO₂ тетрагональной сингонии. Хотя принято считать, что общую проводимость керамики снижает в основном моноклинная фаза [6]. Из всего вышесказанного следует, что изменение условий подготовки твердотельного материала и его обработки существенно влияет на электропроводность. В нашем случае максимальную проводимость должен иметь образец, спекаемый 3–4 ч при 1100°C из рентгеноаморфного порошка, полученного при 600°C на одном из этапов синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован NASICON состава Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ методом пиролиза смеси органических растворов. Образование NASICON с минимальным количеством примесных фаз происхо-

дит при следующих условиях: мольные соотношения компонентов Na : Zr : Si : P соответствуют интервалу 3.2 : 2.1 : 2 : 1.4–3.6 : 2.4 : 2 : 1.4; температура колеблется в пределах 1000–1100°C; длительность спекания составляет 0.5–3 ч. В результате экспериментов получен порошок со средним размером зерна 0.2 мкм и примесью тетрагонального диоксида циркония. Наличие ZrO₂ тетрагональной сингонии вместо моноклинной предотвратит фазовый переход при производстве твердотельного электролита из порошкового материала.

Предложенный метод позволяет получать мелкодисперсные гомогенные порошки, способствующие более высокому уплотнению материала, что считается предпосылкой хорошей ионной проводимости NASICON. Время синтеза продукта составляет в среднем 9 ч и является минимальным из всех известных методов производства материала. Альтернативные методы 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, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Zhao G., Wang S. et al. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. № 3. P. 823. <https://doi.org/10.1039/d1nr06959d>
2. 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>
3. Майоров П.А., Асабина Е.А., Петьков В.И. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2005013X>
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>
5. *Tetsuya K., Miyachi Y., Shimano K., Yamazoe N.* // Sens. Actuators, B: Chem. 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)
 6. *Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J.* // Ceram. Int., Part. B. 2014. V. 40. № 8. P. 12783. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.132>
 7. *Jalalian-Khakshour A., Phillips Ch., Jackson L. et al.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04162-8>
 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>
 9. *Yang G., Zhai Y., Yao J. et al.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 4023. <https://doi.org/10.1039/d0cc07261c>
 10. *Zhang S., Quan B., Zhiyong Z., Zhao B.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 1. P. 226. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00450-6)
 11. *Porkodi P., Yegnaraman V., Kamaraj P. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 20. P. 6410. <https://doi.org/10.1021/cm800208k>
 12. *Shimizu Y., Azuma Y., Michishita S.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. P. 1487.
 13. *Zhou M.* // Sens. Actuators, B: Chem. 2007. V. 122. № 2. P. 419. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.011>
 14. *Ignaszak A., Pasierb P., Gajerski R., Komornicki S.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 426. № 1–2. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.002>
 15. *Fuentes R.O., Figueiredo F., Soares M.R., Marques F.-M.B.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 4. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.019>
 16. *Fuentes R.O., Marques F.M.B., Franco J.I.* // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 1999. V. 38. № 6. P. 631.
 17. *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)
 18. *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>
 19. *Naqash S., Ma Q., Tietz F., Guillon O.* // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 83. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.004>
 20. *Oh J.A.S., He L., Plewa A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 43. P. 40125. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14986>
 21. *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)
 22. *Lee J.S., Chang C.M., Lee Y.I. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 305. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00305.x>