

VILNIAUS UNIVERSITETAS
NACIONALINIS FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Saulius
Daugėla

Ličio ir natrio katijonų pernaša kietuosiuose elektrolituose

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija T008

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2015–2019 metais Vilniaus universitete.
Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Tomas Šalkus (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008)

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Jūras Banys** (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008)

Nariai:

Doc. dr. Renata Butkutė (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008)

Prof. dr. Robertas Grigalaitis (Vilniaus Universitetas, gamtos mokslai, fizika – N002)

Dr. Gints Kučinskis (Latvijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008)

Prof. dr. Giedrius Laukaitis (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T008)

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2019 m. rugsėjo mėn. 18 d. 14 val. Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų instituto A101 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose, ir Vilniaus universiteto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
NATIONAL CENTER FOR PHYSICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY

Saulius
Daugėla

Transport of Lithium and Sodium Cations in Solid Electrolytes

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Technological Sciences,
Material Engineering T008

VILNIUS 2019

This dissertation was written between 2015 and 2019 at Vilnius University Faculty of Physics. The research was supported by Research Council of Lithuania.

Academic supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Tomas Šalkus (Vilnius University, Technological sciences, Materials engineering – T008).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Jūras Banys (Vilnius University, Technological sciences, Materials engineering – T008).

Members:

Assoc. Prof. Dr. Renata Butkutė (Vilnius University, Technological sciences, Materials engineering – T008)

Prof. Dr. Robertas Grigalaitis (Vilnius University, Natural sciences, Physics – N002)

Dr. Gints Kučinskis (University of Latvia, Technological sciences, Materials engineering – T008)

Prof. Habil. Dr. Giedrius Laukaitis (Kaunas University of Technology, Technological sciences, Materials engineering – T008).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 14.00 on 18th September 2019 in Room A101 of the Institute of Applied Electrodynamics and Telecommunications.

Address: Saulėtekio av. 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Center of Physical Sciences, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

SANTRUMPOS

3D – Three Dimensional (liet. trimatis)

DSC – Differential Scanning Calorimetry (liet. diferencinė skenuojanti kalorimetrija)

DTA – Differential Thermal Analysis (liet. diferencinė terminė analizė)

EDX – Energy Dispersive X-ray (liet. energinės dispersijos rentgeno spektrometrija)

IS – Impedance Spectroscopy (liet. impedanso spektroskopija)

NASICON – Na Super-Ionic Conductors (liet. natrio superjoniniai laidininkai)

SEM – Scanning Electron Microscopy (liet. skenuojantis elektroninis mikroskopas)

TGA – Thermogravimetric Analysis (liet. termogravimetrinė analizė)

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy (liet. rentgeno fotoelektronų spektroskopija)

XRD – X-Ray diffraction (liet. rentgeno spindulių difrakcija)

XRF – X-ray fluorescence (liet. rentgeno spindulių fluorescencija)

IVADAS

Šiuo metu daug mokslininkų bei inžinierių tyrinėja kietuosius elektrolitus, nes jie gali būti pritaikomi baterijoms, kuro elementams, dujų jutikliams, kondensatoriams ir kt. Kietieji elektrolitai kitaip dar yra vadinami superjoniniais laidininkais, arba greitųjų jonų laidininkais, dėl jų specifinės kristalinės struktūros, tinkančios jonų pernašai, ir atitinkamai aukšto joninio laidumo, panašaus į įprastinių skystųjų elektrolitų, kurie, nepaisant gero joninio laidumo, visgi turi nemažai trūkumų. Kietieji elektrolitai gali būti klasifikuojami pagal jų krūvio nešėjus: Ag^+ , Li^+ , Na^+ , H^+ , O^{2-} , F^- , Cl^- ir kt. Iki šiol aktualiausi buvo ličio jonų elektrolitai, nes per paskutinius kelis dešimtmečius ličio baterijos buvo pradėtos naudoti beveik visose mokslo bei pramonės srityse ir daugybė mokslinių bei inžinerinių grupių dirbo siekdamas sukurti kuo didesnės talpos ličio jonų baterijas. Bet, nepaisant visų pastangų, medžiagos, naudojamos baterijų gamyboje, yra arba nepakankamai efektyvios, arba labai brangios, o dažnai net toksiškos, ir todėl mokslininkai yra priversti ieškoti naujų kietųjų elektrolitų tipų, – ypatingai tokių, kur krūvininkai yra ne tokie brangūs kaip, tarkime, litis. Tokios medžiagos gali būti natrio jonų elektrolitai. Dvi elektrolitų grupės – „perovskito“ ir „nasikono“ (NASICON) tipų – yra gerai ištyrinėtos ir pripažintos tinkamomis kietakūnių baterijų gamybai, tačiau kitos grupės yra mažiau tyrinėtos ir reikalauja detalios jų elektrocheminių ir elektrinių parametrų bei charakteristikų analizės. Tai ypač svarbu kalbant apie natrio tipo elektrolitus, kurie yra patrauklūs visų pirma dėl savo gerokai mažesnės kainos bei didelio natrio paplitimo žemėje lyginant su ličiu.

Per doktorantūros laikotarpį didelis dėmesys buvo skiriamas tiek ličio, tiek natrio elektrolitams, taip pat ir mišriems Li^+/Na^+ elektrolitams, kurie yra labai tinkami analizuojant krūvio pernašos per kietąjį elektrolitą ypatybes.

Šioje disertacijoje tyrinėtos dvi kietųjų elektrolitų grupės: pirofosfatai ir perovskitai. Pirofosfatai, kurių struktūra yra panaši į NASICON tipo elektrolitus, iki šiol yra mažai ištyrinėti, – ypatingai tie, kuriuose judrūs krūvininkai yra natrio katijonai. Šiame darbe daug dėmesio skirta ličio katijonų pirofosfatuose pakeitimo natrio katijonais įtakai joniniam laidumui. Kita nagrinėta elektrolitų grupė – perovskitai, – turintys defektuotą kristalinę struktūrą su didele vakansijų koncentracija, taip pat buvo tyrinėti atliekant katijoninius pakeitimus juose. Kadangi šioje struktūroje judrūs jonai yra ličio, o natrio beveik nejudrūs, tai buvo tyrinėta ličio pakeitimo natriu įtaka tiek bendram joniniam laidumui, tiek krūvininkų judrumui.

Šios problemos gali būti efektyviai sprendžiamos pasitelkiant modernų medžiagų charakterizavimo metodą – impedanso spektroskopiją. Matuojant kietojo elektrolito impedansą plačiame dažnių bei temperatūrų ruože, gali būti atskleistos bei charakterizuotos dinaminės joninių laidininkų savybės bei atskirti skirtingi procesai, vykstantys medžiagoje.

Tikslas. Disertacijos tikslas buvo ištirti Li^+ ir Na^+ kietuosius elektrolitus bei aprašyti jų kristalinę struktūrą, elementinę sudėtį ir jonų pernašos ypatybes juose.

Pagrindiniai uždaviniai:

1. Sintezuoti $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 1,5, 2$), $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsZnP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsZn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ ir $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ miltelius su skirtingais x ir y parametrais ir paruošti jų keramikas.
2. Išanalizuoti paruoštų keramikų kristalinę struktūrą rentgeno spindulių difrakcijos metodu.
3. Išanalizuoti paruoštų keramikų paviršius rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodais.
4. Išanalizuoti paruoštų keramikų elektrines savybes impedanso spektroskopijos metodu dažnių ruože nuo 10 Hz iki 3 GHz ir temperatūrų ruože nuo 300 K iki 800 K.

Mokslinis naujumas:

1. Pirmą kartą buvo ištirtos $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ elektrinės savybės ir impedanso spektroskopijos metodu patvirtintas fazinis virsmas bei protoninis laidumas šioje medžiagoje.
2. Sintezuotos naujos medžiagos $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($x = 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$), $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsZnP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ ir $\text{NaCsZn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ bei ištirtos jų savybės XRD ir IS metodais.
3. Pirmą kartą plačiame dažnių ruože (nuo 10 Hz iki 3 GHz) bei aukštose temperatūrose ištyrinėta $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$) keramika.
4. Pirmą kartą ištyrinėtos $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ (400–500 K) ir $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ (500–600 K) gardelės parametrų temperatūrinės anomalijos ir nustatyta jų įtaka keramikos elektrinėms savybėms.
5. Pirmą kartą ištyrinėtos $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ elektrinės savybės ir impedanso spektroskopijos, XRD bei DTA metodais patvirtintas fazinis virsmas $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ fazėje.

Ginamieji teiginiai:

1. Grįžtamas fazinis virsmas pasireiškia $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ keramikoje esant 630–660 K temperatūrai. $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ fazinis virsmas gali būti aptinkamas impedanso spektroskopijos metodu taip pat ir mišrių fazių keramikose pasireikšdamas šuoliniu laidumo pakitimu.
2. 800 K temperatūroje Li^+ jonų judrumas $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sistemoje nepriklauso nuo stechiometrinio parametro y .

Autoriaus indėlis

Disertacijos autorius sintezavo keramikas, paruošė bandinius XRD bei XPS matavimams. Taip pat dalyvavo atliekant kai kuriuos XRD bei DTA matavimus.

Atliko bandinių paruošimą impedanso spektroskopijos matavimams. Atliko visus impedanso spektroskopijos matavimus su trimis skirtingais spektrometrais.

Dalis rezultatų buvo gauta bendradarbiaujant su kitų institucijų mokslininkais. Visų pirofosfatų bei kai kurių kitų medžiagų sintezė buvo atlikta Rygos technikos universiteto Neorganinės chemijos institute (Latvija). Niobatų sintezė buvo atlikta Kijeve, Vernadskio bendrosios ir neorganinės chemijos institute (Ukraina). Kai kurie XRD, XPS, XRF bei DTA/TGA/DSC matavimai buvo atlikti Rygos technikos universitete; Lemano molekulių bei medžiagų instituto Oksidų bei fluoridų skyriuje (Prancūzija); Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centre (Kaunas) bei Varšuvos technologijos universiteto Fizikos fakultete (Lenkija).

Praktinė disertacijos svarba

Per doktorantūros laikotarpį buvo sintezuoti ir ištirti nauji ličio ir natrio elektrolitai. Pirofosfatai bei niobatai gali būti naudojami kietakūnėse baterijose kaip katodo arba elektrolito medžiagos įvairiems elektrocheminiams prietaisams, automobiliuose, telefonuose ir kt.

Publikacijų disertacijos tema sąrašas (įtrauktų į „ISI Web of Science“ duomenų bazę):

1. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, V. Venckutė, D. Valdniece, D. Dindune, M. Barre, A. F. Orliukas. *Anomalous temperature dependences of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ electrical properties*. Solid State Ionics 302, 72-76 (2017).
2. S. Daugėla, A. Kežionis, T. Šalkus, A. F. Orliukas, A. G. Belous, O. I. V'yunov, S. D. Kobyljanska, L.O. Vasylechko. *Peculiarities of ionic conduction in $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ system at high temperatures*. Solid State Ionics 300, 86-90 (2017).
3. A. F. Orliukas, V. Venckutė, S. Daugėla, A. Kežionis, A. Dindune, D. Valdniece, J. Ronis, M. Lelis, M. Mosiałek, T. Salkus. *Synthesis, structure and impedance spectroscopy of $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ pyrophosphate ceramics*. Solid State Ionics 302, 92-97 (2017).

4. V. Venckutė, A. Dindune, D. Valdniece, A. Krumina, M. Lelis, V. Jasulaitienė, A. Maneikis, S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis. *Preparation, structure, surface and impedance analysis of $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ ceramics*. Lithuanian Journal of Physics 57(3), 183-193 (2017).

Publikacijų ne disertacijos tema sąrašas (įtrauktų į „ISI Web of Science“ duomenų bazę):

1. A. J. Janavičius, R. Purlys, A. Mekys, Ž. Norgėla, S. Daugėla, R. Rinkūnas. *Superdiffusion of carbon by vacancies irradiated with soft X-rays in Cz silicon*. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences 5, 68-75 (2015).
2. T. Šalkus, E. Kazakevičius, J. Reklaitis, V. Venckutė, S. Daugėla, R. Davidonis, D. Baltrūnas, A. Dindune, D. Valdniece, A. F. Orliukas. *Study of the $\text{Li}_3\text{Fe}_{1.2}\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$ ceramics by impedance and Mössbauer spectroscopy*. Solid State Ionics 302, 30-34 (2017).
3. M. Dudek, B. Lis, R. Lach, S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, M. Mosiałek, R. P. Socha, J. Morgiel, M. Gajek, M. Sitarz, M. Ziąbka. *$\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ as an electrolyte for proton conducting ceramic fuel cells*. Electrochimica Acta 304, 70-79 (2019).

Pranešimų konferencijose sąrašas:

1. A. J. Janavičius, R. Purlys, R. Rinkūnas, S. Daugėla. *Superdiffusion of carbon in silicon by vacancies irradiated with soft X-Rays*. 17th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2015. 27-31 08 2015, Palanga, Lithuania (stendinis pranešimas).
2. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, V. Venckutė, D. Valdniece, A. Dindune, M. Barre, A. F. Orliukas. *Anomalous temperature dependences of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ electrical properties*. 12th International Symposium on Systems with

- fast Ionic Transport (ISSFIT-12) 3-7 07 2016, Kaunas (stendinis pranešimas).
3. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, D. Valdniece, A. Dindune, M. Barre, A.F. Orliukas. *Anomalous temperature dependence of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ electrical properties*. 18th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2016. 27-31 08 2016, Palanga, Lithuania (stendinis pranešimas).
 4. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, V. Venckutė, D. Valdniece, A. Dindune, M. Barre, A. F. Orliukas. *Electrical properties of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ with regard to some other pyrophosphates*. 6th seminar - Properties of ferroelectric and superionic systems. 17-18 11 2016, Uzhgorod, Ukraine (žodinis pranešimas).
 5. S. Daugėla, T. Salkus, A. Kežionis, D. Valdniece, A. Dindune, M. Barre, A.F. Orliukas. *Anomalous Temperature Dependences of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ Electrical Properties. Broadband Impedance Study of Memristor Oxide Films (project seminar)*. 08 07 2016, Vilnius (žodinis pranešimas).
 6. S. Daugėla, V. Venckute, A. Dindune, D. Valdniece, A. Krumina, M. Lelis, V. Jasulaitiene, A. Maneikis, T. Salkus, A. Kežionis, A. F. Orliukas. *Preparation, Structure, Surface and Impedance Spectroscopy of $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_5$ Ceramics*. 19th International Conference-School Advanced Materials and Technologies 2017. 27-31 08 2017, Palanga, Lithuania (stendinis pranešimas).
 7. S. Daugėla, A. Kežionis, T. Šalkus, B. Lis, M. Dudek. *$\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ ir $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ keramikų impedanso spektroskopijos tyrimai*. 42th Lithuanian National Conference of Physics. 4-6 10 2017, Vilnius (stendinis pranešimas).
 8. S. Daugėla, A. Kežionis, T. Salkus, B. Lis, M. Dudek. *Impedance Spectroscopy Investigation of*

- $Ca_{0.05}Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_3$ and $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ Ceramics. New Multiferoics and Superionic Conductors for Acoustoelectronics and Solid State Ionics (project seminar). 10 10 2017, Vilnius (žodinis pranešimas).
9. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Dindune, D. Valdniece, M. Barre, A. Kežionis. *Temperature Dependences of $Na_xLi_{2-x}MnP_2O_7$ Electrical properties*. 13th International Symposium on Systems with fast Ionic Transport (ISSFIT-13) 3-7 07 2018, Minsk, Belarus (stendinis pranešimas).
 10. A. F. Orliukas, S. Daugėla, V. Kavaliukė, A. Dindune, D. Valdniece, M. Lelis, V. Jasulaitienė, A. Maneikis, T. Šalkus, A. Kežionis. *Peculiarities of electrical properties of some pyrophosphates as proposed electrode materials for Li and Na – ion secondary batteries*. 13th International Symposium on Systems with fast Ionic Transport (ISSFIT-13) 3-7 07 2018, Minsk, Belarus (stendinis pranešimas).
 11. S. Kazlauskas, E. Kazakevičius, A. Žalga, S. Daugėla, A. Kežionis. *Electrical Properties of Gadolinium Doped Ceria Ceramics*. 13th International Symposium on Systems with fast Ionic Transport (ISSFIT-13) 3-7 07 2018, Minsk, Belarus (stendinis pranešimas).

Disertacijos struktūra

Disertacija susideda iš aštuonių skyrių, tačiau ne visi jie yra numeruoti. Pirmajame, pavadintame „Santrumpos“, yra pateikti visų tekste naudotų sutrumpinimų paaiškinimai. Antrasis skyrius yra „Įvadas“, – jame pateikiamas darbo tikslas, uždaviniai, mokslinis darbo naujumas, ginamieji teiginiai, praktinė svarba, autoriaus indėlis į publikacijas ir doktorantūros metu parengtų publikacijų bei konferencijų, kuriose buvo dalyvauta, sąrašai. Trečiasis skyrius – „Apžvalga“ – yra skirtas mokslinės literatūros bei kitų autorių, susijusių su disertacijos tema, pristatymui. Ketvirtasis skyrius vadinasi „Eksperimento metodologija“ ir yra skirtas visų taikytų mokslinių tyrimų metodų pristatymui. Penktasis skyrius vadinasi

„Rezultatai ir jų aptarimas“ ir, siekiant aiškiau pristatyti dvi skirtingas tyrinėtų medžiagų grupes, yra padalytas į du didelius poskyrius, kurių vienas skirtas pirofosfatų analizei, o kitas perovskitų. Šeštasis vadinasi „Išvados“ ir yra skirtas rezultatų, pristatytų ankstesniame skyriuje, apibendrinimui. Septintasis skyrius vadinasi „Nuorodos“. Čia pateikiami šaltiniai bei literatūra (jų atskirai negrupuojant) tokia tvarka, kokia jie buvo nurodyti tekste. Paskutinis skyrius vadinasi „Trumpos žinios apie disertantą“.

SANTRAUKA

1. Eksperimento metodologija

1.1 Li^+ ir Na^+ kietųjų elektrolitų sintezė ir gamybos technologija

Milteliai bandinių gamybai buvo paruošti kietųjų fazių reakcijų metodu, kuris yra žinomas kaip ekonomiškai, efektyvus ir paprastas medžiagų sintezės būdas [1]. Pradinės medžiagos (prekursoriai) buvo kietos fazės. Visos pradinės medžiagos buvo maišomos su alkoholiu, o gautos emulsijos malamos planetiniu malūnu. Siekiant geresnės galutinio produkto kokybės, malimo ir kaitinimo stadijos buvo atliktos kelis kartus.

Bandinių paruošimas apima kelias stadijas. Pirmiausia gauti milteliai yra suspaudžiami 200–300 MPa slėgiu įprastoje atmosferoje. Gauti 5 arba 8 mm skersmens ir 2–4 mm aukščio cilindro formos bandiniai yra kepinami krosnyje. Maksimali kepinimo temperatūra parenkama individualiai kiekvienam bandiniui ir paprastai būna apie 30 °C žemesnė nei tos medžiagos lydymosi temperatūra. Temperatūra krosnyje keliama tolygiai 3 K/min greičiu, vėliau, temperatūrai pasiekus 400 °C, ji yra valandai stabilizuojama, ir tik tada keliama iki maksimalios vertės, kuri išlaikoma dvi valandas. Galiausiai bandinys kartu su krosnimi natūraliai atvėsinamas. Po kepinimo bandiniai mechaniškai apdorojami, kad tiktų impedanso spektrometrui. Matuojant dviejų elektrodų metodu, suformuojami cilindro formos bandiniai, kurių aukštis apie 1,5 mm, o diametras iki 3 mm. Matuojant keturių elektrodų metodu, suformuojami stačiakampio gretasienio formos bandiniai. Elektrodams suformuoti naudojama Pt, Ag arba Au pasta, kuri užtepama ant bandinio, prieš tai jį nuplovus acetonu arba izopropanoliu ultragarsinėje vonelėje. Elektrodai atkaitinami 15 min

800 °C (Pt ir Au) arba 400 °C (Ag) temperatūroje. 1.1 lentelėje pateikiami tirtų bandinių parametrai.

1.1 lentelė. Tirtų bandinių parametrai

Medžiaga	Slėgis, MPa	Kepinimo temp., °C	Lydymosi temp., °C	Tankis, kg/m ³	Santykinis tankis, %	Elektrodai
Na ₂ MnP ₂ O ₇	250	650	700	2180	75	Pt
Na _{1,5} Li _{0,5} MnP ₂ O ₇	300	560	590	1720	-	Ag + Ni
NaLiMnP ₂ O ₇	300	590	620	1855	78	Ag + Ni
Na _{0,5} Li _{1,5} MnP ₂ O ₇	300	600	630	2245	-	Ag + Ni
Li ₂ MnP ₂ O ₇	300	710	740	1720	-	Ag + Ni
Na ₂ ZnP ₂ O ₇	250	750	780	2795	90	Pt
NaCsMnP ₂ O ₇	250	730	750	2765	86	Pt
NaCsZnP ₂ O ₇	200	750	780	3290	92	Pt
Na ₂ Zn _{0,5} Mn _{0,5} P ₂ O ₇	250	680	710	2730	80	Pt
NaCsZn _{0,5} Mn _{0,5} P ₂ O ₇	250	680	710	3080	80	Pt
Li _{0,5-y} Na _y La _{0,5} Nb ₂ O ₆	200	1200	>1200	-	≈ 95	Pt

1.2. Medžiagų tyrimo metodai

Kietųjų elektrolitų struktūra buvo tirta keletu rentgeno difraktometrų: *Panalytical Xpert MPD*, *Bruker D8 Advance* ir *DRON-4-07*. Visi spektrometrai buvo su vario anodu, naudota K_{α1} spinduliuotė. Rentgeno matavimai kambario temperatūroje atlikti aplinkos atmosferoje, o matavimai aukštesnėse temperatūrose atlikti inertinių dujų atmosferoje.

Medžiagų paviršiai tirti Rentgeno spinduliuote emituotų fotoelektronų spektrometru (XPS metodas). Naudotas *ESCALAB MkII* spektrometras su *XR4* anodu. Slėgis XPS kameroje neviršijo $5 \cdot 10^{-7}$ Pa, elektronai iš medžiagos buvo išmušami $h\nu = 1486,6$ eV (Al $K_{\alpha 1}$ anodas) energijos Rentgeno spinduliais. XPS analizė atlikta *ADVANTAGE (5.9620)* programine įranga (*Thermo VG Scientific* grupė).

Keramikų paviršiai buvo tirti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), o jų elementinė analizė atlikta EDX metodu. Abu tyrimai atlikti tuo pačiu prietaisu *Hitachi TM3000*.

Elementinės junginių sudėtys buvo nustatytos Rentgeno spindulių fluorescencijos metodu (XRF). Buvo naudotas *WDFRX* spektrometras *S4 Pioneer (Bruker* grupė) su Rh taikiniu (60 kV, 60 mA). Elementinės koncentracijos apskaičiuotos automatiškai *Spectra Plus* programa.

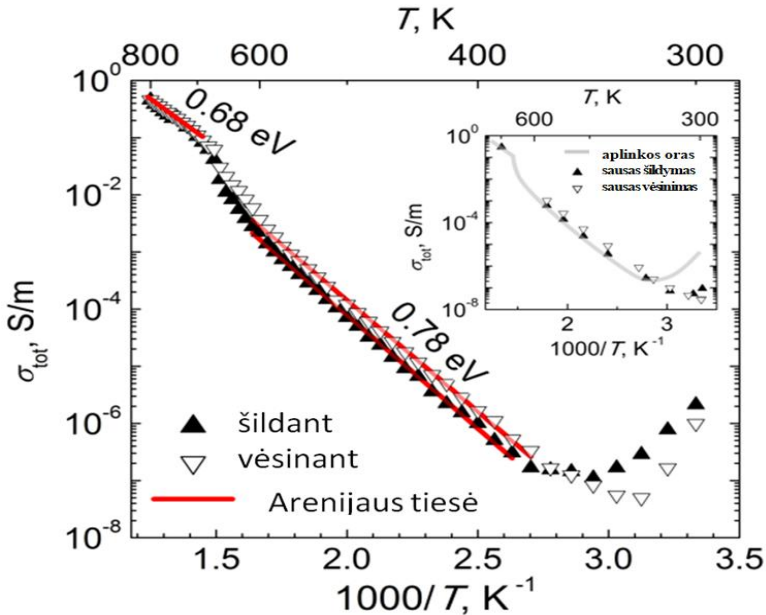
Gautų medžiagų temperatūrinis stabilumas buvo tiriamas DSC ir TGA metodais, kuriuos, kaip įprasta, apjungia vienas prietaisas. Buvo naudoti du DSC/TGA prietaisai: *SDT Q600* ir *Netzsch STA 409 PC Luxx*. Tyrimų metu palaikyta argono atmosfera.

Elektrinių savybių tyrimai buvo atlikti pilnutinės varžos spektroskopijos metodu plačiame dažnių (10 Hz – 3 GHz) bei temperatūrų (300–830 K) diapazonuose. Buvo naudoti trys skirtingi impedanso spektrometrai: keturių elektrodų (matavimų ribos nuo 10 Hz iki 2 MHz), dviejų elektrodų (matavimų ribos nuo 300 kHz iki 300 MHz) ir trečiasis plačiadažnis (matavimų ribos nuo 10 Hz iki 10 GHz). Visų trijų spektrometrų autorius yra prof. A. Kežionis. Visų medžiagų impedanso matavimai atlikti natūralios aplinkos atmosferoje, išskyrus $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ – ši medžiaga tirta tiek aplinkos ore, tiek sintetiniame ore (pašalinti H_2O garai). Pastarojo tyrimo metu naudotas *Solartron 1260* spektrometras ir matavimo ribos buvo nuo 1 Hz iki 1 MHz.

2. Pagrindiniai rezultatai

2.1. Fazinis virsmas $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ pirofosfate

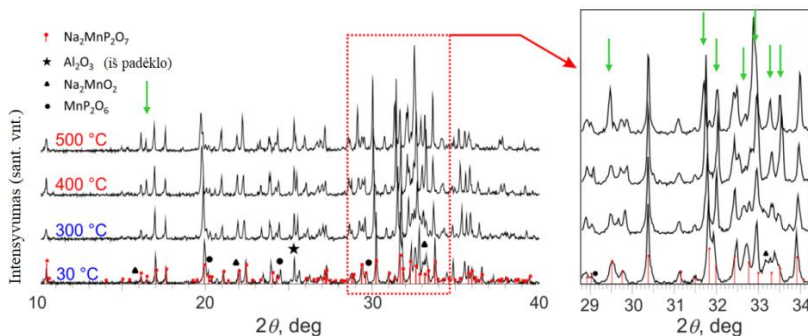
Buvo atlikta detali $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ laidumo charakteristikų analizė. Pilnutinio joninio laidumo grafikas pateiktas 2.1 pav. Iš grafiko matome dvi laidumo anomalijas: 660–680 K ir 300–370 K aplinkoje. Pirmoji anomalija yra šuoliškas laidumo padidėjimas maždaug 5 kartus kylant temperatūrai nuo 660 K iki 680 K. Toks laidumo pasikeitimas labai būdingas faziniams virsmams medžiagoje. Laidumo aktyvacijos energija prieš virsmą yra 0,78 eV, o po virsmo 0,68 eV.



2.1 pav. $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ keramikos joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros įprastoje atmosferoje. Raudonos linijos rodo aproksimacijas Arenijaus dėsnio. Papildomas tarpas rodo laidumo priklausomybę, kai matavimas atliktas sauso sintetinio oro atmosferoje. Staigus laidumo padidėjimas 660–680 K temperatūroje buvo susietas su faziniu virsmu keramikoje.

Šuoliškas pokytis taip pat buvo užfiksuotas ir dielektrinės skvarbos priklausomybės nuo temperatūros atveju. Taip pat DTA analizė parodė endoterminę smailę 663 K temperatūros aplinkoje bandinį šildant ir atitinkamai egzoterminę – vėsinant, o tai parodo, kad virsmas yra inversiškas (apgražus).

Galiausiai fazinis virsmas buvo įrodytas terminės XRD analizės metodu. Esant 30 °C temperatūrai, XRD parodė, kad medžiaga yra triklininės simetrijos (erdvinė grupė P1), tokia pat, kokią nustatė ir P. Barpanda ir kt. [2]. Analizuodami difraktogramą (2.2 pav.) galime pastebėti intensyvumų ir pozicijos pasikeitimus temperatūrų ruože nuo 300 °C iki 500 °C, kas nurodo struktūros pokytį.



2.2 pav. $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ keramikos rentgeno difraktogramos įvairiose temperatūrose. Matomas struktūrinis virsmas $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ fazėje. Išdidinta sritis dešinėje rodo fazinio virsmo pokyčius temperatūroje virš 390 °C. Rodyklėmis parodytos vietos, pažymintios struktūrinius pokyčius. Na_2MnO_2 ir MnP_2O_6 yra priemaišos iš keramikos, o Al_2O_3 difraktogramoje matomas dėl naudoto aliuminio oksido padėklo.

2.2. Mišrus natrio jonų ir protoninis laidumas $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ pirofosfate

Antroji anomalija $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ pirofosfate yra joninio laidumo mažėjimas kylant temperatūrai nuo 300 iki 370 K. Temperatūrai dar padidėjus, laidumas kinta pagal Arenijaus dėsnį. Analogiškai, bandiniui vėstant laidumo kreivė nukrypsta nuo Arenijaus dėsnio, kai

temperatūra tampa mažesnė už 370 K, o temperatūrai kritus žemiau 330 K laidumas pradeda didėti.

TGA analizė parodė, jog $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ bandinio masė sumažėja 0,5 %, kai bandinys pašildomas iki 800 K. Bandinio masės sumažėjimas sietinas su vandens išgaravimu iš medžiagos tūrio. Pasirodo, kad toks nedidelis vandens kiekis medžiagoje gali padidinti joninį laidumą kambario temperatūroje dviem eilėm.

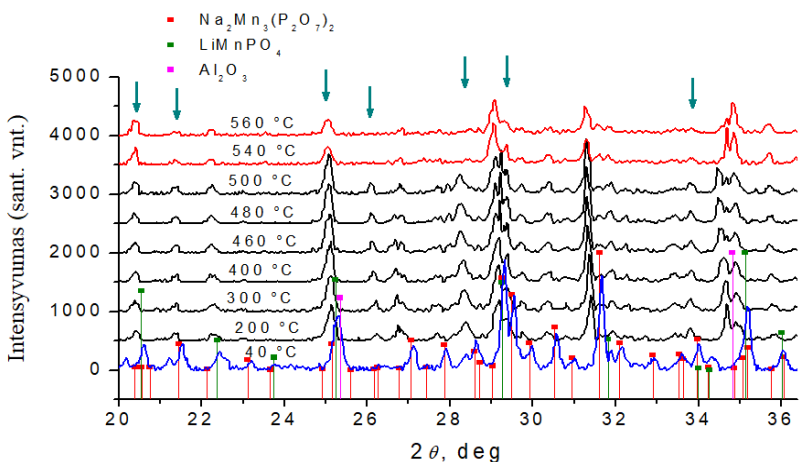
Siekiant patikrinti protoninio laidumo hipotezę, buvo atliktas impedanso tyrimas sauso sintetinio oro aplinkoje. Gauti rezultatai parodė, kad protoninis laidumas, esant sausam bandiniui ir sintetinio oro atmosferai, yra daug mažesnis nei prieš tai aptartu atveju (žr. interą 2.1 pav.). Impedanso matavimai sausame ore galutinai patvirtino protoninio laidumo teoriją $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ pirofosfate.

2.3. Fazinis virsmas $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ junginio $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ fazėje

XRD analizė (2.3 pav.) parodė, kad $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ junginys susideda iš dviejų fazių: $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ir LiMnPO_4 . Pirmoji fazė priklauso difosfatinių junginių šeimai $\text{AM}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (A = Ag, Na; M = Co, Mn, Fe).

Buvo nustatyta, kad $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ pasižymi trikline simetrija (erdvinė grupė P-1), identiška aprašytai [3].

Esant tai pačiai temperatūrai XRD analizė parodė, kad LiMnPO_4 pasižymi ortorombine simetrija (erdvinė grupė Pnma), identiška aprašytai [4].

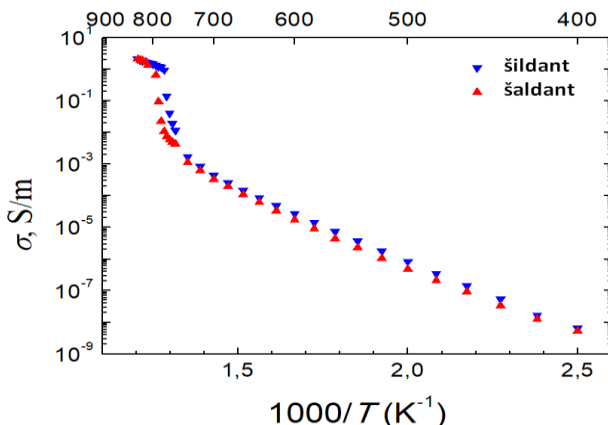


2.3 pav. $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ keramikos rentgeno difraktogramos įvairiose temperatūrose. Bregų difracinių linijų vietos parodytos spalvotais kvadratais. Rodyklėmis parodytos vietos difraktogramose, kur pastebimi pasikeitimai, susiję su faziniu virsmu $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ keramikoje.

Fazinis virsmas buvo užfiksuotas iš temperatūrinių rentgeno difraktogramų, kur aukštesnėse temperatūrose pastebimi $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ smalių pozicijų ir intensyvumų pokyčiai prie įvairių 2θ verčių, indikuojantys struktūros pasikeitimus temperatūrų intervale nuo 500 °C iki 540 °C. Kaip parodė DTA tyrimas, šis fazinis virsmas yra grįžtamas temperatūros atžvilgiu.

XRD spektrų analizė neparodė jokių struktūrinių pokyčių LiMnPO_4 fazėje temperatūrų intervale nuo 40 °C iki 560 °C.

$\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ keramikos laidumo grafikas yra pavaizduotas 2.4 pav. Esant 400 K temperatūrai joninio laidumo vertė siekė $5,26 \cdot 10^{-9}$ S/m kaitinimo stadijos metu. Vėsinimo stadijos metu laidumo vertė buvo labai nežymiai didesnė visame temperatūrų intervale – tikėtina, jog dėl dalinai „užšaldytos“ didesnio laidumo fazės. Šuolinis laidumo pasikeitimas trimis eilėmis esant temperatūrai 780–810 K buvo sąlygotas fazinio virsmo $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ fazėje.



2.4 pav. $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ keramikos joninio laidumo priklausomybė nuo temperatūros. Staigus laidumo padidėjimas 760–810 K temperatūroje buvo susietas su fazinių virsmu keramikoje.

2.4. $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos struktūra ir laidumas

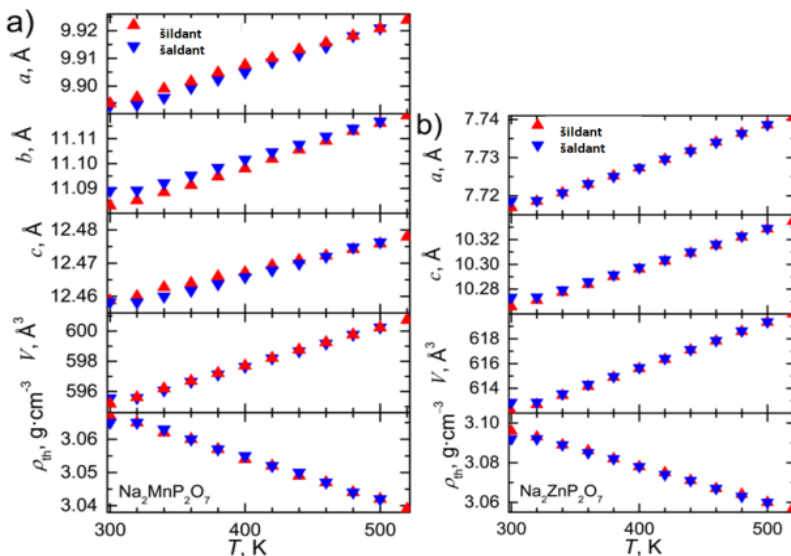
XRD analizė parodė, kad $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ kambario temperatūroje susideda iš dviejų fazių: triklininės $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ (erdvinė grupė $P\bar{1}$), kaip nurodyta [5]; ir tetragoninės $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (erdvinė grupė $P4_2/mmm$), identiška [6]. Abiejų fazių gardelės parametrai nurodytos 2.1 lentelėje. Kiekybinė kristalografinė analizė parodė, kad $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ junginys susideda iš 38,64 % $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ir 61,36 % $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ fazių skaičiuojant pagal masę.

2.1 lentelė. $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos kambario temperatūroje kiekybinė XRD analizė

F a z ė	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Z	$\rho_{\text{teor.}} \text{ g/cm}^3$
$\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	9,89	11,08	12,46	148,48	121,98	68,35	595,18	4	3,07
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	7,72	10,27	-	-	-	-	612,13	4	3,10

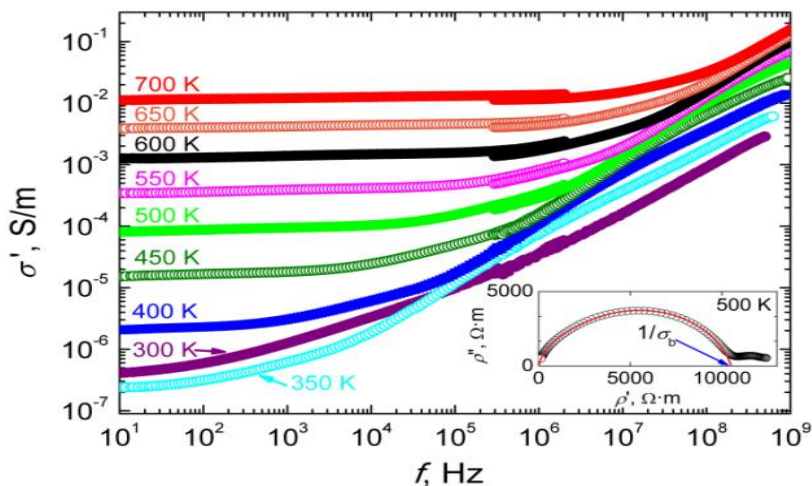
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ fazės gardelės parametrai nagrinėtame temperatūrų intervale, šildant bei šaldant keramiką, kinta tiesiškai. Nagrinėjant $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ fazės gardelės parametru temperatūrinę priklausomybę,

pastebėta a ir c gardelės parametrų histerezė (2.5 pav.). Šis efektas susietas su vandens garų desorbcija nuo tirto bandinio paviršiaus ir taip pat buvo pastebėtas kituose pirofosfatuose [7, 8].



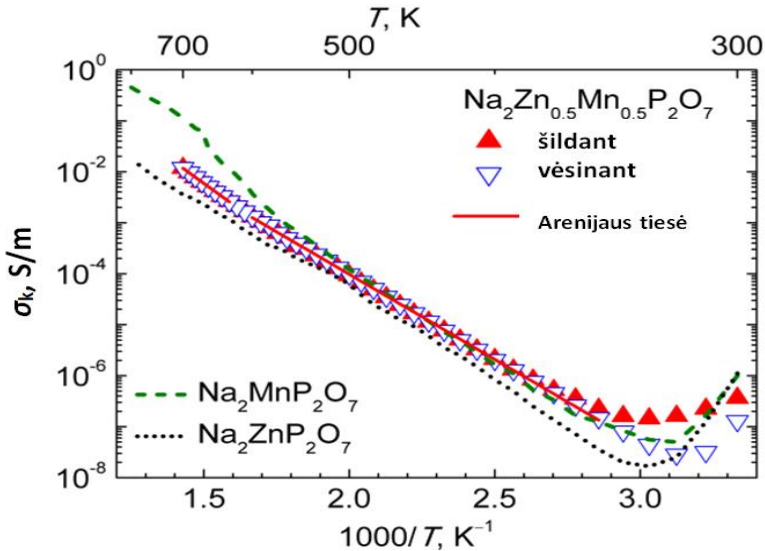
2.5 pav. $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ (a) ir $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (b) gardelės parametrų bei teorinio tankio priklausomybė nuo temperatūros

2.6 pav. parodytos $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos realiųjų kompleksinio laidumo σ' dalių priklausomybės nuo dažnio esant skirtingoms temperatūroms. Iš grafiko matyti dispersijos sritis, kuri, didėjant temperatūrai, slenkasi į aukštesnių dažnių pusę temperatūrų intervale 350–700 K. Tai yra labai tipiška relaksacinio tipo dispersijoms [9]. Laidumo dispersija virš 350 K sietina su Na^+ jonų migracija keramikos kristalituose, panašiai kaip [10, 11, 12]. Laidumo vertės kristalituose buvo nustatytos iš Naikvisto impedanso pusapskritimų (žr. intarpą 2.6 pav.).



2.6 pav. $Na_2Zn_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ keramikos realiosios joninio laidumo dalies priklausomybė nuo temperatūros. Įtarpas rodo Naikvisto impedanso diagramą esant 500 K temperatūrai.

Temperatūrinės $Na_2Zn_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ kristalinio laidumo priklausomybės pateiktos 2.7 pav. Jame matyti, kad laidumo kreivė neatitinka Arenijaus dėsnio temperatūrų intervale 300–360 K. Laidumo mažėjimas kaitinant keramiką minėtame temperatūros intervale susietas su vandens pasišalinimu iš bandinio, analogiškai laidumo didėjimas keramiką vėsinant nuo 330 K iki 300 K sietinas su vandens absorbcija į bandinį. Šis efektas pastebėtas ir $Na_2MnP_2O_7$ bei $Na_2ZnP_2O_7$ keramikose atskirai [7] ir pastarųjų laidumai palyginimui pateikti kartu su $Na_2Zn_{0.5}Mn_{0.5}P_2O_7$ laidumo grafiku 2.7 pav.



2.7 pav. $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos kristalinio joninio laidumo temperatūrinės priklausomybės. Palyginimui pateikti $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ bei $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ fazių laidumai.

Temperatūrų intervale 350–700 K joninis laidumas atitinka Arenijaus dėsnį. Pastebėtas kristalinio laidumo aktyvacijos energijos pasikeitimas 600–630 K temperatūros aplinkoje. Esant temperatūroms 350–600 K aktyvacijos energija $\Delta E_k = 0,66$ eV, temperatūrai viršijus 630 K kristalinio laidumo aktyvacijos energija padidėja iki $\Delta E_k = 0,83$ eV. Žinant, kad $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ susideda iš $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ bei $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ fazių, būtent pastaroji įtakoja aktyvacijos energijos pasikeitimą [7], nes $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pirofosfate fazinių pokyčių nėra pastebėta nei iš struktūrinių, nei iš laidumo tyrimų.

XPS analizė parodė, kad manganas $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikoje yra trijų valentingumų: Mn^{2+} (3,6 %), Mn^{3+} (5,2 %) ir Mn^{4+} (4,3 %). Kadangi elektronų energijos juostos turi labai svarbią įtaką medžiagos savybėms įtakoti potencialų skirtumą, mangano atomų daugiavalentiškumo (Mn^{2+} , Mn^{3+} ir Mn^{4+} valentingumai) efektas, atskleistas XPS analizės metodu $\text{Na}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$

keramikoje, gali sąlygoti joje aukštus redukcijos potencialus, todėl natrio katijonų mangano pirofosfatai yra labai tinkami kaip katodinė medžiaga kietakūnėms baterijoms.

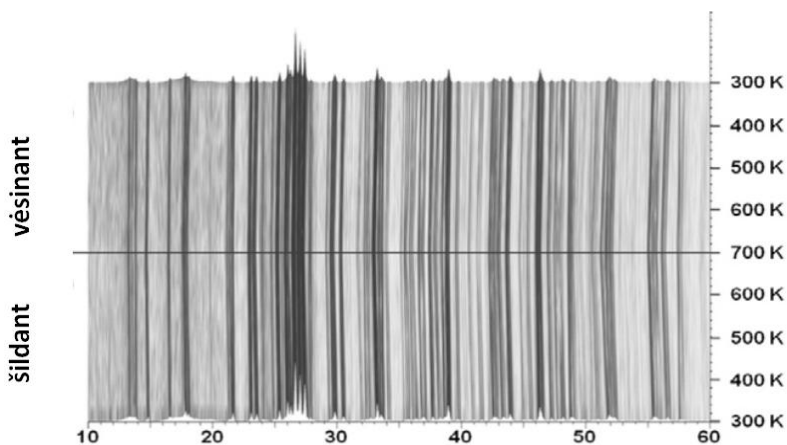
2.5. NaCsZn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ keramikos struktūros pokyčių įtaka jos elektrinėms savybėms

XRD analizė parodė, kad NaCsZn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ yra trifazis junginys ir kambario temperatūroje susideda iš monoklininę simetriją turinčio NaCsZnP₂O₇ (65,61 %), ortorombinę simetriją turinčio NaCsMnP₂O₇ (15,35 %) ir monoklininę simetriją turinčio Cs₂MnP₄O₁₂ (19,04 %). NaCsZn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ junginio kristalinės gardelės parametrai yra pateikti 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. NaCsZn_{0,5}Mn_{0,5}P₂O₇ kompozito keramikos kambario temperatūroje kiekybinė XRD analizė

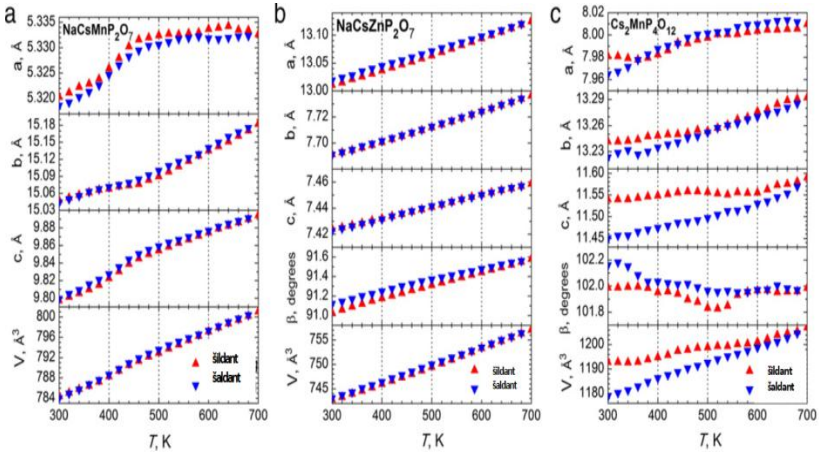
F a z ė	a, Å	b, Å	c, Å	Erdv. gr.	β, °	V, Å ³	Z	ρ _{teor.} g/cm ³
NaCsMnP ₂ O ₇	5,32	15,05	8,00	Cmc2 ₁		748,37	4	3,534
NaCsZnP ₂ O ₇	13,01	7,69	7,42	P2 ₁ /n	91,03	742,80	4	3,259
Cs ₂ MnP ₄ O ₁₂	7,98	13,24	11,54	P2 ₁ /n	101,99	1192,91	4	3,545

Temperatūrinė XRD analizė 300–700 K temperatūrų intervale neparodė jokių struktūrinių pokyčių, išskyrus įprastą smalių poslinkį link mažesnių 2θ verčių didėjant temperatūrai (žr. 2.8 pav.), kas tiesiog reiškia gardelės parametų kitimą dėl terminio plėtimosi.



2.8 pav. $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos miltelių terminis XRD vaizdas bandinį šildant bei šaldant 300–700 K intervale

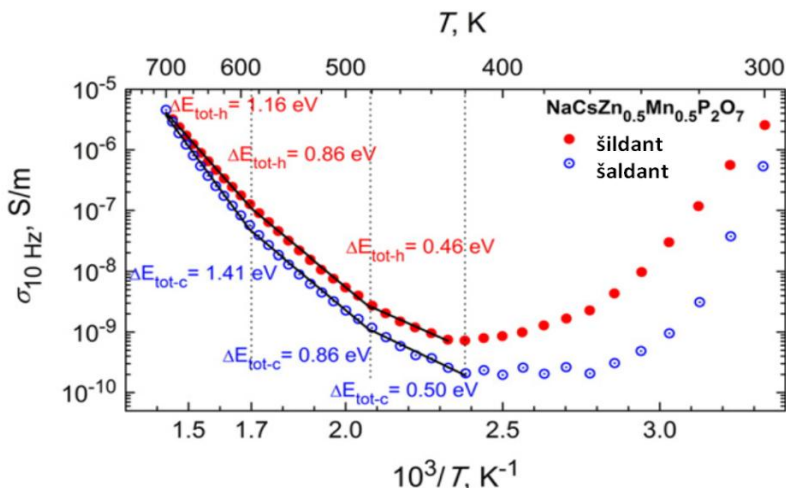
2.9 pav. pateiktos gardelės parametrų priklausomybės nuo temperatūros. Temperatūrų intervale 400–500 K buvo pastebėtos $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ fazės, o 500–600 K intervale $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ fazės gardelės parametrų anomalijos tiek bandinį kaitinant, tiek vėsinant. Nors iš turimų rentgeno difraktogramų faziniai pasikeitimai nėra išvelgiami, tačiau nereikia atmesti galimybės, jog įvyko labai delikatus fazinis pokytis arba nedidelė katijonų interdifuzija keramikos kristalituose. Tokiems pokyčiams užfiksuoti ir patvirtinti spėjimus reikėtų tikslesnės XRD analizės.



2.9 pav. Gardelės parametrų priklausomybė nuo temperatūros $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ (a), $\text{NaCsZnP}_2\text{O}_7$ (b) ir $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ (c) fazių. Matomos $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ ir $\text{Cs}_2\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ fazių gardelių anomalijos.

EDX spektrų analizė parodė, kad natrio kiekis milteliuose ir iš jų pagamintoje keramikoje praktiškai išlieka toks pat. Palyginus teorinę ir eksperimentu nustatytą elementinę sudėtį, galima teigti, kad yra pastebimas P ir O trūkumas bei Cs perteklius, kas dalinai sąlygoja priemaišas gautoje keramikoje.

2.10 pav. pateiktos $\text{NaCsZn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ temperatūrinės joninio laidumo priklausomybės esant 10 Hz matavimų dažniui (nuo dažnio nepriklausanti σ' sritis) keramiką kaitinant ir vėsinant. Temperatūrų intervale 300–420 K esanti laidumo anomalija (kai, didėjant bandinio temperatūrai, mažėja laidumas) gali būti susieta su vandens pasišalinimu iš keramikos (iki 1,4 % pagal masę), panašiai kaip [13]. Temperatūrų intervale 420–700 K laidumo grafikas atitinka Arenijaus dėsnį, tačiau du kartus pasikeičia aktyvacijos energija (žr. 2.10 pav.). Taip pat yra labai aiški temperatūrinė σ' histerezė – vėsimo metu laidumo vertės atsilieka nuo buvusių verčių kaitinimo metu. 2.3 lentelėje pateikiamos joninio laidumo bei aktyvacijos energijos E_a vertės esant 10 Hz impedanso sistemos dažniui prie skirtingų temperatūrų intervale nuo 420 K iki 700 K.



2.10 pav. $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos bendro joninio laidumo, esant 10 Hz dažniui, priklausomybė nuo temperatūros. Atitinkamuose temperatūros intervaluose parodytos aktyvacijos energijų vertės. Aiškiai matomas protoninis laidumas 300–420 K temperatūrų intervale.

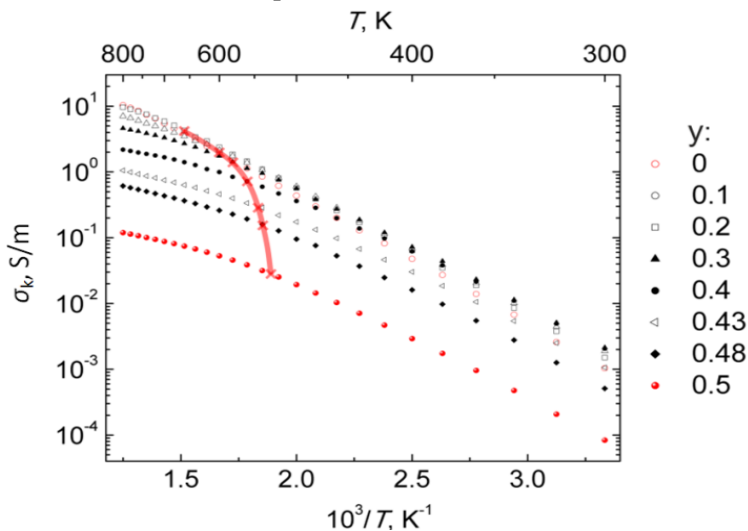
2.3. lentelė. $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ pilnutinio joninio laidumo ($\sigma_{10 \text{ Hz}}$) ir aktyvacijos energijų vertės kaitinimo ir vėsavimo metu

T, K	Šildant		Vėsinant	
	$\sigma_{10 \text{ Hz}}, \text{S/m}$	$\Delta E_a, \text{eV}$	$\sigma_{10 \text{ Hz}}, \text{S/m}$	$\Delta E_a, \text{eV}$
450	$1,19 \cdot 10^{-9}$	0,46	$4,14 \cdot 10^{-10}$	0,50
550	$3,17 \cdot 10^{-8}$	0,86	$1,30 \cdot 10^{-8}$	0,86
650	$8,88 \cdot 10^{-7}$	1,16	$5,42 \cdot 10^{-7}$	1,41

Nors XRD matavimai parodė gardelės parametrų anomalijas 400–500 K temperatūros ruože $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ fazei bei 500–600 K temperatūros ruože $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ fazei, tačiau jų simetrijos grupė išliko nepakitusi, todėl labiau tikėtinas nežymus tvarkos-netvarkos pokytis gardelėse kaip [14, 15].

2.6. Ličio ir natrio pakeitimų įtaka $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ laidumui

Buvo nustatyta, kad $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ gardelės parametrai didėjant temperatūrai auga tiesiškai, kai $y = 0$ ir $y = 0,5$. Ličio jonų laidumo keramikos kristalituose temperatūrinės priklausomybės esant skirtingam natrio (y) kiekiui parodytos 2.11 pav. Laidumo kreivė atitiko Arenijaus dėsnį tik kai $y = 0$, t. y. $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ junginiui. Kitų junginių laidumo kreivėse buvo pastebėti aktyvacijos energijos pasikeitimai, temperatūrai viršijus 500 K. Kuo didesnė natrio dalis junginyje, tuo didesnis pastebimas aktyvacijos energijos sumažėjimas nuo maždaug 0,4 eV 300–500 K temperatūros intervale iki 0,2 eV 500–800 K temperatūros intervale.



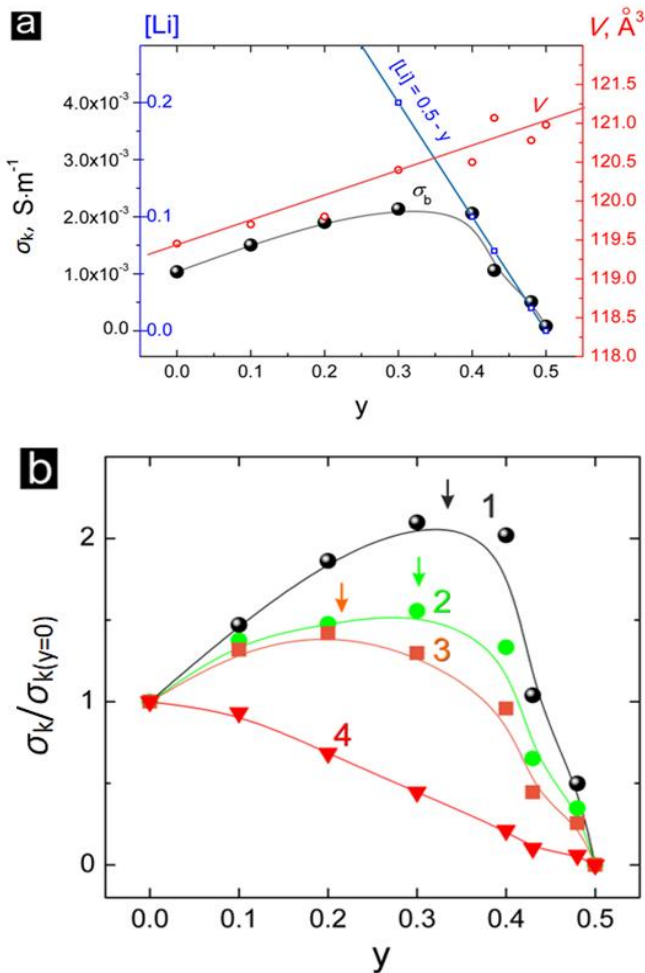
2.11 pav. $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ junginio kristalitinio laidumo σ_k temperatūrinė priklausomybė esant skirtingai natrio koncentracijai medžiagoje. Ryški raudona linija apytikriai parodo aktyvacijos energijos kitimą.

Kristalitinio laidumo priklausomybė nuo natrio koncentracijos (y) nustatyta impedanso spektroskopijos metodu ir pavaizduota 2.12 pav. Kai litis keičiamas natriu, kristalitinio laidumas esant 300 K

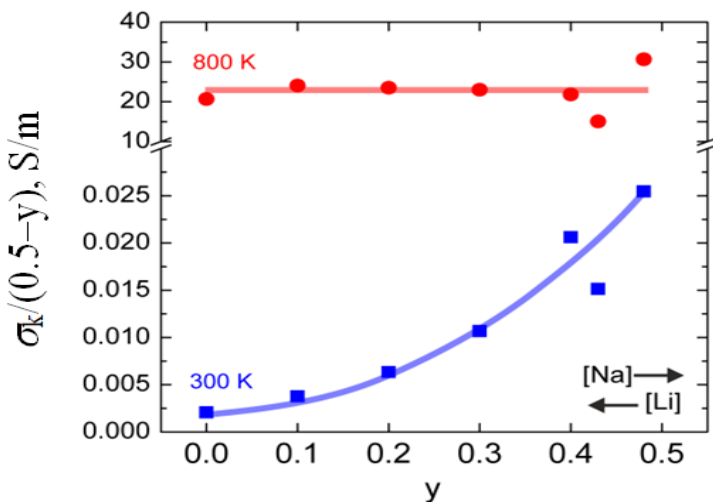
temperatūrai kinta nuo $1,0 \cdot 10^{-3}$ S/m iki maksimalios $2,1 \cdot 10^{-3}$ S/m vertės, kai $y \approx 0,4$ (2.12a pav. ir 2.12b pav. 1 kreivė). Esant 400 K temperatūrai laidumas kinta nuo $4,8 \cdot 10^{-2}$ S/m iki maksimalios vertės $7,2 \cdot 10^{-2}$ S/m, kai $y \approx 0,4$ (2.12b pav. 2 kreivė). Kylant temperatūrai, kristalitinio laidumo maksimumas slenkasi link mažesnės natrio koncentracijos (y) verčių: pavyzdžiui, esant 500 K temperatūrai, maksimali laidumo vertė atitinka natrio koncentraciją $y = 0,2$ (2.12b pav. 3 kreivė), tačiau, esant 800 K temperatūrai, joninis laidumas tolygiai mažėja ličio jonus keičiant natrio jonais, t. y. didinant (y) (2.12b pav. 4 kreivė).

Žinome, kad joninis laidumas priklauso nuo krūvio dydžio, krūvininkų koncentracijos ir jų judrumo. Pagal $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ cheminę formulę, ličio koncentracija junginyje keičiasi proporcingai $(0,5-y)$, todėl kristalitinį laidumą padaliję iš ličio koncentracijos junginyje gausime dydį, proporcingą ličio jonų judrumui. Kompozicinė priklausomybė $\sigma_b/(0,5 - y)$ pavaizduota 2.13 pav.

Aukštoje temperatūroje (800 K) ličio jonų judrumas nepriklauso nuo $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sudėties, o laidumas yra sąlygotas tik ličio jonų koncentracijos. Kai temperatūra žema (artima kambario), ličio judrumas pastebimai išauga didėjant natrio jonų koncentracijai junginyje, todėl laidumas 300 K temperatūroje priklauso tiek nuo ličio jonų judrumo, tiek nuo jų koncentracijos.



2.12 pav. $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Nb_2O_6$ keramikos kristalitinio laidumo priklausomybė nuo natrio koncentracijos y esant 300 K temperatūrai. Kristalitinio laidumo ypatybės yra sąlygotos gerdelės tūrio padidėjimo ir krūvininkų koncentracijos sumažėjimu didėjant stechiometriniam parametru y (a). Santykinio $Li_{0.5-y}Na_yLa_{0.5}Nb_2O_6$ laidumo priklausomybė nuo temperatūros: 300 K (1), 400 K (2), 500 K (3), 800 K (4). Rodyklės rodo laidumo maksimumus, kurie, didėjant temperatūrai, slenkasi mažesnių y verčių link (b).



2.13 pav. Ličio judrumo priklausomybė nuo stochiometrinio parametro y esant skirtingoms temperatūroms. Rodyklės rodo Na^+ ir Li^+ jonų koncentracijos didėjimą $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ keramikoje.

Didžiausio joninio laidumo kambario temperatūroje priklausomybė nuo natrio jonų koncentracijos $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sistemoje gali būti paaiškinta dviem konkuruojančiais procesais: gardelės parametrų pasikeitimu bei judrių krūvininkų koncentracijos kitimu. Laidumo didėjimas didėjant y (2.12a pav.) yra sąlygotas gardelės tūrio padidėjimo, o tai pagal [16] sąlygoja jonų laidumo kanalų praplatėjimą ir iš to išplaukiantį aktyvacijos energijos sumažėjimą bei laidumo padidėjimą. Esant dar didesniai ličio jonų pakeitimui natrio jonais ($y > 0,4$), laidumas pradeda mažėti, nes sumažėja krūvininkų (Li^+) koncentracija.

Siekiant detaliau išsiaiškinti šių dviejų faktorių įtaką laidumui aukštesnėse temperatūrose, laidumas buvo normalizuotas vertei, kai $y = 0$, ir išanalizuotas kaip ličio koncentracijos funkcija (2.12b pav.). Kaip matyti iš 2.12b pav., laidumo maksimumas tampa mažiau išreikštas ir visiškai išnyksta, kai $T \geq 800$ K. Kaip jau buvo minėta, kristalinės gardelės tūris, didėjant temperatūrai, auga tiesiškai. Taigi, galime teigti, kad esant 800 K temperatūrai $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

gardelės laidumo kanalų plotis yra tiek išaugęs, kad nebeįtakoja Li^+ judrumo. Kitaip sakant, gardelės konstantų pokytis dėl ličio jonų pakeitimo natrio jonais nebedaro įtakos laidumui, o laidumas, savo ruožtu, nepriklauso tik nuo Li^+ jonų koncentracijos, kuri mažėja didinant pakaitinių Na^+ koncentraciją. Iš to išplaukia, kad 800 K temperatūroje $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ laidumas tolygiai mažėja didėjant parametrui y .

Taigi, kuo didesnė tiriamosios $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ keramikos temperatūra, tuo didesnę įtaką laidumui daro Li^+ jonų koncentracija ir atitinkamai mažėja stochiometrijos įtaka laidumui.

IŠVADOS

1. Iš $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ keramikos pilnutinio joninio laidumo temperatūrinės priklausomybės buvo nustatytas fazinis virsmas šiame pirofosfate, pasireiškiantis 660 K temperatūroje. Šį virsmą patvirtino DTA bei temperatūrinė XRD spektrų analizė.
2. Žemose temperatūrose buvo pastebėtas žymus laidumo sumažėjimas kaitinant įvairių pirofosfatų keramiką: $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ nuo kambario temperatūros iki 370 K, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ iki 340 K, $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ iki 360 K ir $\text{NaCsZn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ iki 420 K temperatūros. Atvirkštinis reiškinys buvo pastebėtas vėsinimo metu ir buvo susietas su vandens absorbcija iš aplinkos oro. Buvo parodyta, kad labai mažas (apie 0,5 %) vandens kiekis natrio pirofosfatų keramikoje gali paveikti jų laidumą kambario temperatūroje, kad jis tampa mišrus – joninis (Na^+) bei protoninis (H^+) vienu metu.
3. Atlikus XRD analizę, buvo nustatyta, kad $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramika, sintezuota kietųjų fazių reakcijų metodu, yra mišrių fazių junginys, kurį sudaro $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ir $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ fazės. Temperatūrų intervale nuo 360 K iki 700 K $\text{Na}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikos bendras joninis laidumas didėja proporcingai temperatūrai pagal Arenijaus dėsnį, tačiau 630 K temperatūroje buvo pastebėtas aktyvacijos energijos pasikeitimas, kuris buvo susietas su struktūriniu virsmu $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ fazėje.
4. Atlikus XRD analizę, buvo nustatyta, kad $\text{NaCsZn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramika yra mišrių fazių junginys, sudarytas iš $\text{NaCsZnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ ir $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ fazių. Laidumo analizė, atlikta impedanso spektroskopijos metodu, parodė aktyvacijos energijos

pasikeitimus 480 K ir 590 K temperatūrose. Šios elektrinių charakteristikų anomalijos buvo susietos su galimais nedideliais struktūriniais pasikeitimais atitinkamai $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ ir $\text{Cs}_2\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ gardelėse.

5. XRD spektrų analizė parodė, kad $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ kietasis mišinys susideda iš dviejų fazių: $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ir LiMnPO_4 . Terminė XRD analizė atskleidė fazinį virsmą, vykstantį $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ fazėje 800 K temperatūros aplinkoje. Šis virsmas buvo patvirtintas tiek DTA metodu, tiek ir $\text{NaLiMnP}_2\text{O}_7$ keramikos pilnutinio joninio laidumo analize.
6. Mangano atomų daugiavalentiškumo (Mn^{2+} , Mn^{3+} ir Mn^{4+} valentingumai) efektas, atskleistas XPS analizės metodu $\text{Na}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_2\text{O}_7$ keramikoje, gali sąlygoti joje aukštus redukcijos potencialus, todėl natrio katijonų mangano pirofosfatai yra labai tinkami kaip katodinė medžiaga kietakūnėms baterijoms.
7. Atlikus $\text{Li}_{0,5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ keramikos laidumo tyrimus, buvo pastebėti nukrypimai nuo Arenijaus dėsnio keramikų kristalitinio laidumo grafikuose, išskyrus $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ stochiometriją. Žemose temperatūrose laidumo maksimumas buvo pastebėtas $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,3}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ junginyje. Šis fenomenas buvo susietas su gardelės parametru pokyčiais bei jų sąlygojamu ličio jonų laidumo kanalų pasikeitimu ir taip pat su krūvininkų (Li^+) koncentracijos pokyčiais. Buvo nustatyta, kad esant 800 K temperatūrai ličio judrumas $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,3}\text{La}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sistemoje nepriklauso nuo stochiometrinio parametro y , ir laidumas tolygiai mažėja ličio jonus gardelėje pakeičiant natrio jonais.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] S. P. Guo, J. C. Li, Q. T. Xu, Z. Ma and H. G. Xue, Recent Achievements on Polyanion-Type Compounds for Sodium-Ion Batteries: Syntheses, Crystal Chemistry and Electrochemical Performance, *Journal of Power Sources* **361**, 285-299 (2017).
- [2] P. Barpanda, T. Ye, M. Avdeev, S. C. Chung and A. Yamada, A New Polymorph of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ as a 3.6 V Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A* **1**(13), 4194-4197 (2013).
- [3] М. С. Слободяник, П. Г. Нагорний and П. С. Бойко, Кристалічна будова подвійного дифосфату $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (in Ukrainian), Доповіді Національної академії наук України **12**, **12**, 114-119 (2013).
- [4] B. S. Geller and J. L. Durand, Refinement of the Structure of LiMnPO_4 , *Acta Crystallographica* **13**, 325-331 (1960).
- [5] Q. Huang and S. J. Hwu, Synthesis and Characterization of Three New Layered Phosphates, $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$, and $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$, *Inorganic Chemistry* **37**(22) 5869-5874 (1998).
- [6] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M. Holt, Disodium Zinc Pyrophosphate and Disodium (Europium) Zinc Pyrophosphate, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **54**(10) 1373-1376 (1998).
- [7] S. Daugela, T. Salkus, A. Kezionis, V. Venckute, D. Valdniece, A. Dindune, M. Barre and A. F. Orliukas, Anomalous Temperature-Dependent Electrical Properties of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$, *Solid State Ionics* **302** 72-76 (2017).
- [8] A. F. Orliukas, V. Venckute, S. Daugela, A. Kezionis, A. Dindune, D. Valdniece, J. Ronis, M. Lelis, M. Mosialek and T. Salkus, Synthesis, Structure and Impedance Spectroscopy of $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ Pyrophosphate Ceramics, *Solid State Ionics* **302** 92-97 (2017).
- [9] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling and D. L. Sidebottom, Fundamental Questions Relating to Ion Conduction in Disordered Solids, *Reports on Progress in Physics* **72**(4) 046501 (2009).
- [10] E. Kazakevičius, A. Kezionis, L. Zukauskaitė, M. Barre, T. Salkus, A.

- Zalga, A. Selskis and A. F. Orliukas, Characterization of $\text{Na}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Solid Electrolyte Ceramics by Impedance Spectroscopy, *Solid State Ionics* **271** 128-133 (2015).
- [11] E. Kazakevicius, A. Kezionis, L. Zukauskaite, M. Barre, T. Salkus and A. F. Orliukas, Characterization of NASICON-type Na Solid Electrolyte Ceramics by Impedance Spectroscopy, *Functional Materials Letters* **7**(6) 1440002 (2014).
- [12] W. Bogusz, J. R. Dygas, F. Krok, A. Kezionis, R. Sobiestianskas, E. Kazakevicius and A. F. Orliukas, Electrical Conductivity Dispersion in Co-Doped NASICON Samples, *Physica Status Solidi A* **183**(2) 323-330 (2001).
- [13] T. Shirai, S. Satou, Y. Saito, M. Saito, J. Kuwano and H. Shiroishi, Proton Conducting Solid Electrolytes Based on Diphosphates, *Phosphorous Research Bulletin* **21** 31-37 (2007).
- [14] V. Venckute, J. Miskinis, V. Kazlauskiene, T. Salkus, A. Dindune, Z. Kanapec, J. Ronis, A. Maneikis, M. Lelis, A. Kezionis and A. F. Orliukas, XRD, XPS, SEM/EDX and broadband impedance spectroscopy study of pyrophosphate (LiFeP_2O_7 and $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$) ceramics, *Phase Transitions* **87**(5) 438-451 (2014).
- [15] V. Venckute, P. Dobrovolskis, T. Salkus, A. Kezionis, A. Dindune, Z. Kanape, J. Ronis, K. Z. Fung and A. F. Orliukas, Preparation and Characterization of Solid Electrolytes Based on TiP_2O_7 Pyrophosphate, *Ferroelectrics* **479**(1) 101-109 (2015).
- [16] J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H. H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano and Y. S. Horn, Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction, *Chemical Reviews* **116**(1) 140-162 (2015).

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

1. S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis, V. Venckutė, D. Valdniece, D. Dindune, M. Barre, A. F. Orliukas. *Anomalous temperature dependences of $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ electrical properties*. Solid State Ionics 302, 72-76 (2017).
2. S. Daugėla, A. Kežionis, T. Šalkus, A. F. Orliukas, A. G. Belous, O. I. V'yunov, S. D. Kobylanska, L.O. Vasylechko. *Peculiarities of ionic conduction in $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ system at high temperatures*. Solid State Ionics 300, 86-90 (2017).
3. A. F. Orliukas, V. Venckutė, S. Daugėla, A. Kežionis, A. Dindune, D. Valdniece, J. Ronis, M. Lelis, M. Mosiałek, T. Šalkus. *Synthesis, structure and impedance spectroscopy of $\text{NaCsZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ pyrophosphate ceramics*. Solid State Ionics 302, 92-97 (2017).
4. V. Venckutė, A. Dindune, D. Valdniece, A. Krumina, M. Lelis, V. Jasulaitienė, A. Maneikis, S. Daugėla, T. Šalkus, A. Kežionis. *Preparation, structure, surface and impedance analysis of $\text{Na}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ ceramics*. Lithuanian Journal of Physics 57(3), 183-193 (2017).

TRUMPA INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas Pavardė: Saulius Daugėla

Gimimo data: 1985-11-22

Gimtasis miestas: Skuodas

Aukštasis išsilavinimas:

Fizikos bakalauras (cum laude), Šiaulių universitetas (2013);
Medžiagų technologijų magistras, Vilniaus universitetas (2015);

Doktorantūros studijos Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto
Taikomosios elektrodinamikos ir telekomunikacijų institute (2015-2019).

Pareigos universitete (2019 m.): jaunesnysis mokslo darbuotojas.

Praktikos ir stažuotės

Erazmus studijos Italijoje, Modenos ir Redžio Emilijos universitete (it. *Università degli studi di Modena e Reggio Emilia*) nuo 2010-10-01 iki 2011-02-28;

Stazuotė Lenkijoje, Varšuvos technologijos universitete (lenk. *Politechnika Warszawska*) nuo 2019-01-13 iki 2019-01-26.

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 30 egz.