

УДК 546.185

ISSN 1729-4428 (Print)  
ISSN 2309-8589 (Online)

Н.Ю. Струтинська, Р.М. Кузьмін, Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник

## Синтез та іонна провідність склокерамік загального складу (2-x)Na<sub>2</sub>O : xM<sup>I</sup><sub>2</sub>O : 3CoO : 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 0 чи 0.05, M<sup>I</sup> – Li, K)

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна, [n.strutyńska@knu.ua](mailto:n.strutyńska@knu.ua)

Склокерамічні зразки загального складу (2-x)Na<sub>2</sub>O : xM<sup>I</sup><sub>2</sub>O : 3CoO : 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 0 чи 0,05, M<sup>I</sup> – Li, K) синтезовані методом розплавного синтезу з подальшим відпалом гомогенного скла при температурі 650 °С. Згідно даних порошкової рентгенографії одержано монофазні фосфати загального складу Na<sub>4-x</sub>M<sup>I</sup><sub>x</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, що належать до орторомбічної сингонії (пр. гр. *Pn2<sub>1</sub>a*), а розраховані параметри їх комірок корелюють із розмірами заміщуючого атому лужного металу. Результати ІЧ-спектроскопії підтверджують присутність двох типів аніонів (PO<sub>4</sub> та P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) у складі кристалічних фосфатів. Дослідження іонної провідності синтезованих зразків методом імпедансної спектроскопії виявило підвищення питомої провідності при частковому заміщенні атомів натрію (0,1 Na → 0,1 Li) у вихідній структурі Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Одержані результати в подальшому можуть бути використані при одержанні твердих електролітів для натрій-іонних батарей на основі заміщених склокерамік складу Na<sub>4-x</sub>M<sup>I</sup><sub>x</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з покращеними іонпровідними характеристиками.

**Ключові слова:** складні фосфати, склокераміка, іонна провідність, ІЧ-спектроскопія.

Подано до редакції 19 січня 2024; прийнято до друку 7 серпня 2024.

### Вступ

Складні фосфати лужних та дво- чи тривалентних металів привертають значну увагу для застосування у натрій-іонних батареях завдяки їх структурній та термічній стабільності. Зокрема, розглядають перспективні катодні матеріали на основі ортофосфатів (NaM<sup>II</sup>PO<sub>4</sub>, M<sup>II</sup> – Fe, Co, Mn [1-5] і Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [6-7]), пірофосфатів Na<sub>x</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M – V, Fe, Mn, Co, Ni [8-9]) та змішаноаніонних сполук Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M – Fe, Mn, Co, Ni) [10-12], а також твердих електролітів різного складу [13-16].

Відомі змішаноаніонні фосфати Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> є ізоструктурними та належать до орторомбічної сингонії (просторова група *Pn2<sub>1</sub>a*). Їх тривимірні каркаси формують [M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>]<sub>n</sub> шари, що побудовані поєднанням MO<sub>6</sub>-октаєдрів і PO<sub>4</sub>-тетраєдрів через спільні оксигенові ребра та вершини [17-18]. Шари [M<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>13</sub>]<sub>n</sub> об'єднані між собою дифосфатними групами P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> вздовж напрямку *a* у тривимірні каркаси. Як результат формується розгалужена

мережа тунелів (вздовж кристалографічних напрямків [100], [010] і [001]) в яких міститься атоми Na [17-18]. Результати роботи [19] показали, що рух іонів Na реалізується по тривимірних каналах провідності з низьким бар'єром активації 0,20 - 0,24 еВ. Моделювання процесу вилучення натрію зі структури Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (заряджання акумулятора) показало послідовність вилучення натрію з різних позицій Na<sub>2</sub>, Na<sub>1</sub> і Na<sub>4</sub>, що супроводжується окисненням Co<sup>2+</sup> до Co<sup>3+</sup> (одна третина на кожен атом Na) та утворенням фаз Na<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) і Na<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [11]. Основними підходами щодо синтезу змішаноаніонних фосфатів Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> є золь-гель метод [20-23] та твердофазна взаємодія [24-29]. Одержані результати свідчать про вплив методу синтезу на властивості синтезованого матеріалу [20-29].

Метою даної роботи було дослідження впливу часткового заміщення атомів натрію на більші чи менші за розмірами атоми калію чи літію загального складу (2-x)Na<sub>2</sub>O : xM<sup>I</sup><sub>2</sub>O : 3CoO : 2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x = 0 чи 0.05, M<sup>I</sup> – Li, K) на формування кристалічних фаз та

іонпровідні властивості склокерамічних зразків.

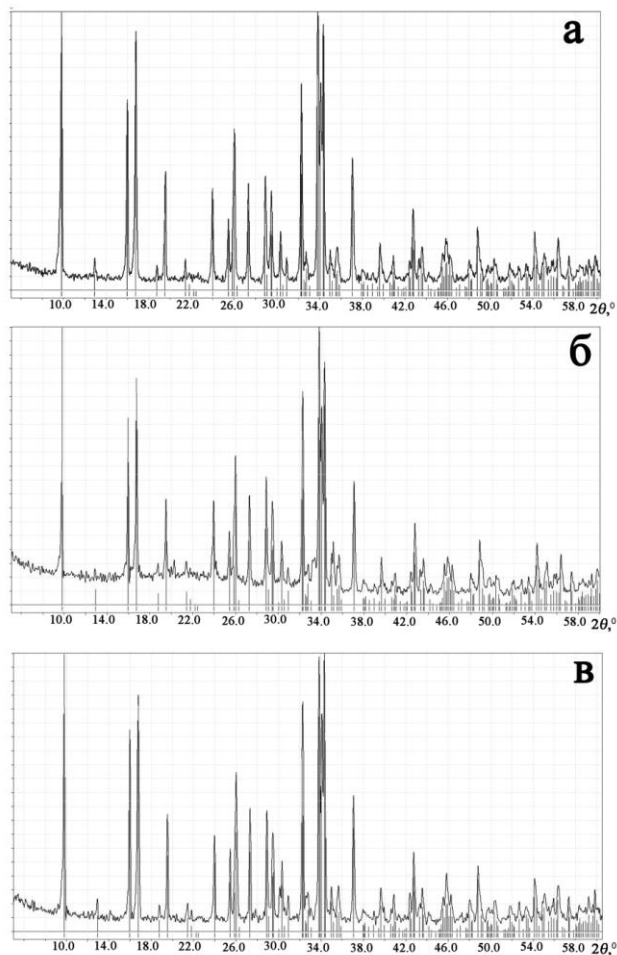
## I. Матеріали і методи

Метод розплавного синтезу застосований для одержання склокерамічних зразків загального складу:  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0$  чи  $0.05$ ,  $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}$ ). Методика експерименту передбачала одержання розплавів з необхідним співвідношенням елементів з подальшим відпалом гомогенних систем. Для цього ретельно перетерті вихідні компоненти:  $\text{NaPO}_3$  ("ч"),  $\text{CoO}$  ("ч"),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ("ч") та  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ("ч") плавили при температурі  $1000^\circ\text{C}$  протягом 2 годин для гомогенізації. Отриманий гомогенний розплав швидко охолоджували шляхом його виливання на мідний лист. Одержане скло нагрівали до  $650^\circ\text{C}$  за 2 години та витримували в ізотермічних умовах протягом 2 годин. Як результат одержано склокераміки різного хімічного складу. Фазовий склад отриманих зразків встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв}$ ;  $2\theta = 5,0 - 70,0^\circ$ ). Аніонний склад зразків підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі PerkinElmer Spectrum BX для зразків запресованих в таблетки з  $\text{KBr}$  у діапазоні  $400 - 4000\text{ см}^{-1}$ .

Дослідження електрофізичних характеристик синтезованих склокерамічних зразків здійснено методом імпедансної спектроскопії [30-32]. Зразки для вимірювання готували у вигляді циліндричних таблеток ( $\varnothing = 11\text{ мм}$  та  $h = 1,7 - 2\text{ мм}$ ) шляхом холодного пресування ретельно перетертого порошку. Електричний контакт зразків з вимірювальною схемою здійснювався за допомогою платинових електродів діаметром 8 мм. Вимірювання здійснювались у температурному інтервалі від  $25^\circ\text{C}$  до  $530^\circ\text{C}$  та частотному інтервалі  $\nu = 1 - 10^7\text{ Гц}$ . Експериментально визначали модуль електричного імпедансу  $|Z|$  та кут зсуву  $\varphi$  між синусоїдальною зондуючою напругою (амплітудою 50 мВ) та струмом у ланцюгу. Ці експериментальні дані використовувались для розрахунку значень дійсної ( $Z'(v)$ ) та уявної ( $Z''(v)$ ) компонент імпедансу, дійсних компонент електропровідності  $\sigma'(v)$ , діелектричної проникності  $\epsilon'(v)$ , уявної компоненти діелектричного модулю  $M''(v)$  з використанням формул, наведених у роботі [32].

## II. Експериментальні результати

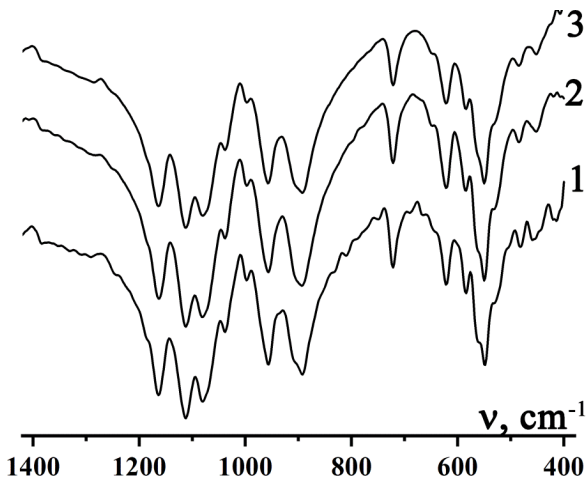
Рентгенограми синтезованих зразків після відпалу при  $650^\circ\text{C}$  наведено на рисунку 1. За даними порошкової рентгенографії для зразку складу  $2\text{Na}_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$  встановлено формування



**Рис. 1.** Порошкові дифрактограми синтезованих склокерамік складу  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ , де  $x = 0$  (а) чи  $0.05$  для  $\text{M}^I - \text{Li}$  (б) та  $\text{K}$  (в). Індукування здійснено з врахуванням даних для  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF2 # 01-089-0579).

кристалічного фосфату складу  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF2 # 01-089-0579), що належить до орторомбічної сингонії (пр. гр.  $Pn2_1a$ ) (Рис. 1,а). Загальний вигляд дифрактограм зразків складу  $1.95\text{Na}_2\text{O} : 0.05\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}$ ) по положенню та відносною інтенсивністю рефлексів є подібний до відповідної для  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  та відсутні домішкові фази (Рис. 1,б, в). Це вказує на реалізацію часткового заміщення атомів натрію та формування монофазних фосфатів  $\text{Na}_{4-x}\text{M}^I_x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}$ ). Розраховані параметри комірок фосфату  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ : ( $a = 18.046(8)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.519(6)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.516(8)\text{ \AA}$ ) є близькими до відповідних, що наведено у [10], в той час як незначні зміни у значеннях параметрів для  $\text{Li}$  - ( $a = 18.043(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.512(6)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.508(7)\text{ \AA}$ ) та  $\text{K}$ - ( $a = 18.081(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 6.523(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.517(3)\text{ \AA}$ ) вмісних фосфатів додатково свідчать про реалізацію часткового заміщення ( $0.1\text{Na} \rightarrow 0.1\text{M}^I$ ) у вихідній структурі  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

ІЧ-спектри синтезованих склокерамічних зразків містять характеристичні смуги ізольованих  $\text{PO}_4$ -тетраєдрів та  $\text{P}_2\text{O}_7$ -груп (Рис. 2). Коливання  $\text{PO}_4$



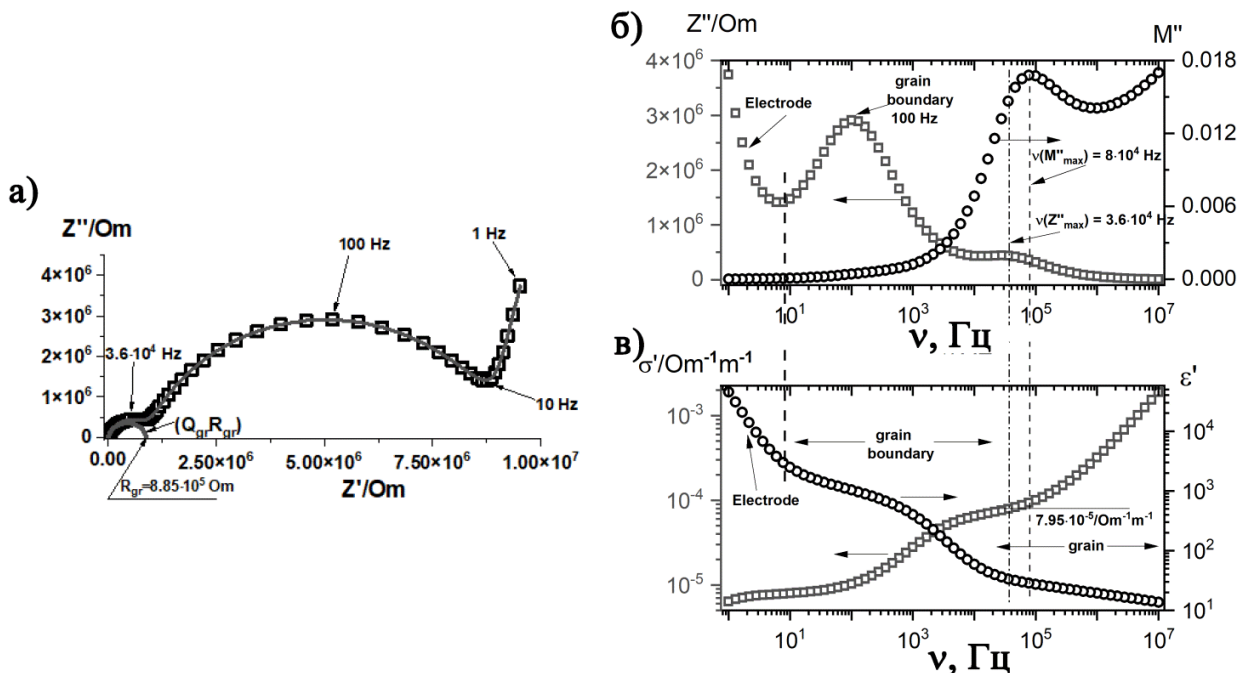
**Рис. 2.** ІЧ-спектри для синтезованих склокерамічних фосфатів синтезованих у системах загального складу  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^{1}_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ , де  $x = 0$  (крива 1) чи 0.05 для  $\text{M}^1 - \text{Li}$  (крива 2) та  $\text{K}$  (крива 3)).

групи включають симетричні і асиметричні валентні  $\nu(\text{P-O})$  та деформаційні  $\delta(\text{O-P-O})$  смуги. Коливання  $\text{P}_2\text{O}_7$ -групи є суперпозицією коливань  $\text{PO}_3$ -груп та місткових  $\text{P-O-P}$  зв'язків. Перекривання окремих мод дещо ускладнює точну інтерпретацію спектрів синтезованих склокерамік (Рис. 2). В області  $990 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  знаходяться смуги асиметричних валентних коливань  $\nu(\text{P-O})$  в  $\text{PO}_3$  і  $\text{PO}_4$ -групах, а відповідні симетричні валентні коливання знаходяться в області  $890 - 990 \text{ cm}^{-1}$ . Смуги у низькочастотній області  $500 - 680 \text{ cm}^{-1}$  віднесені до деформаційних коливань  $\text{O-P-O}$  ( $\delta(\text{O-P-O})$ ). Смуга близько  $732 \text{ cm}^{-1}$  належить до симетричних коливань

місткових зв'язків ( $\text{P-O-P}$ ).

На рис. 3,а наведено типову імпедансну залежність уявної компоненти  $Z''(\nu)$  від дійсної компоненти  $Z'(\nu)$  (крива Найквіста) для склокерамічного зразку складу  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . На кривій можна виділити три ділянки, що описують характеристики досліджуваного зразку. Ділянка в області низьких частот (1 - 10 Гц) відповідає процесам на контакті між електродом та поверхнею зразку, а значний нахил кривої у цій ділянці пояснюється сильним блокуючим, по транспортним іонам, ефектом платинового електрода. Характер кривої у ділянці проміжних частот описує сильно деформоване півколо та пов'язаний із сильно розупорядкованими областями на місці контактів мікрокристалітів. Високочастотна ділянка кривої у вигляді маленького півкола описує процеси в об'ємі мікрокристалітів. Детальний аналіз даної ділянки був здійснений для опису електрофізичних властивостей власне досліджуваних матеріалів без впливу на них електродних та міжкристалічних ефектів. Перетин кривої із віссю ординат (вісь активної компоненти імпедансу) співпадає із активним електричним опором мікрокристалів склокераміки складу  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , що становить  $8,85 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ .

Аналіз частотних залежностей уявних компонент імпедансу та діелектричного модулю та дійсних компонент електропровідності та діелектричної проникності (Рис. 3,б, в) показав, що при частотах менших 5 Гц спостерігається зростання значень уявного імпедансу  $Z''_{\text{exp}}(\nu)$  (Рис. 3,б) та значний нахил частотної залежності діелектричної проникності  $\epsilon'(\nu)$  (Рис. 3в), що пов'язані з поляризацією електрода. Максимум при 100 Гц відповідає процесам на границях між мікрокристалітами зразку. Ця частота

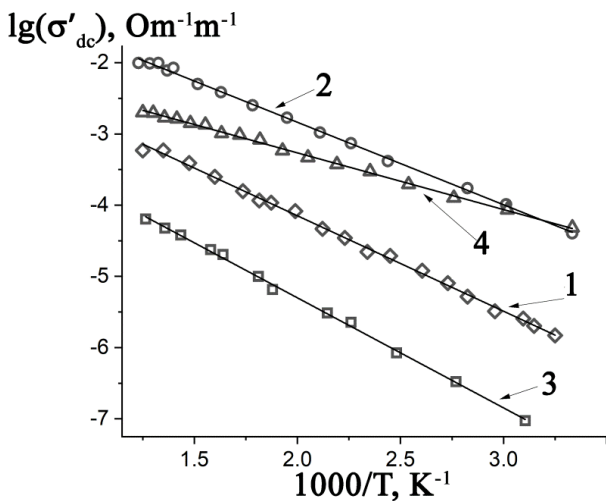


**Рис. 3.** Графік комплексного імпедансу (крива Найквіста) при температурі  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  – (а), частотні залежності (криві Бодє) уявних компонент імпедансу  $Z''(\nu)$  та діелектричного модулю  $M''(\nu)$  – (б), дійсних компонент електропровідності  $\sigma'(\nu)$  та діелектричної проникності  $\epsilon'(\nu)$  – (в) для склокерамічного зразку складу  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

відповідає максимуму на великому півколі показаному на рис. 3,а. На частотній ділянці від  $2 \cdot 10^4$  Гц до  $10^5$  Гц спостерігається перегин з максимумом  $3,6 \cdot 10^4$  Гц (Рис. 3,б), що співпадає з максимумом маленького півкола на кривій Найквіста (Рис. 3,а) та зумовлений власними характеристиками мікрокристалічної компоненти зразку.

На кривій частотної залежності уявної компоненти діелектричного модулю  $M''(\nu)$  при високих частотах спостерігається максимум при  $8 \cdot 10^4$  Гц, що безпосередньо пов'язане із електричними процесами в об'ємі мікрокристалічної структури, що дозволяє використовувати величини активних опорів  $R_{gr}$  для визначення питомих електропровідностей досліджуваних матеріалів. Встановлено, що для склокерамічного зразку складу  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  при температурі  $230^\circ\text{C}$  питома електропровідність  $\sigma_{dc}$  становить  $6,91 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Аналогічний аналіз був проведений і для склокерамік складів  $1,95 \text{Na}_2\text{O} : 0,05\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{M}^I - \text{Li}$  та  $\text{K}$  та розраховано величини питомих електропровідностей у температурному діапазоні від  $25^\circ\text{C}$  до  $530^\circ\text{C}$ . Одержані результати показані на рисунку 4 у координатах Арреніусу.



**Рис. 4.** Температурні залежності питомої електропровідності синтезованих склокерамік складу  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ , де  $x = 0$  (крива 1) чи 0.05 для  $\text{M}^I - \text{Li}$  (криві 2 та 4) та  $\text{K}$  (крива 3) відпалених при  $650^\circ\text{C}$  (криві 1-3) та вихідного зразку (крива 4) у координатах Арреніусу.

Аналіз одержаних результатів показав, що часткове заміщення атомів натрію на менші за розмірами атомами літію призводить до підвищення питомої провідності (Рис. 4, крива 2) склокерамічного зразку складу  $1,95\text{Na}_2\text{O} : 0,05\text{Li}_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$  в той час як додавання катіонів калію зменшує іонну провідність (Рис. 4, крива 3). Встановлено, що для склокерамічних зразків загального складу  $\text{Na}_{4-x}\text{M}^I_x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}^I - \text{Li}, \text{K}$ ) при температурі  $230^\circ\text{C}$  питома електропровідність  $\sigma_{dc}$  становить  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  – для літій- та  $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  – для калієвмісного зразку.

Порівняння характеристик літійвмісного зразку,

одержаного після гомогенізації вихідних компонентів при температурі  $1000^\circ\text{C}$  і його різкого охолодження та відповідного зразку відпаленого при  $650^\circ\text{C}$ , що згідно даних порошкової рентгенографії є монофазним  $\text{Na}_{3,9}\text{Li}_{0,1}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , показало, що відпал зразку при  $650^\circ\text{C}$  сприяє його кристалізації з підвищенням питомої провідності матеріалу до  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , у порівнянні з вихідним зразком ( $\sigma_{dc} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ) (Рис. 4, криві 2 та 4).

З температурних залежностей питомої електропровідності розраховано енергії активації питомої електропровідності ( $E_a$ ) для синтезованих склокерамік (Рис. 4). Встановлено, що часткове заміщення атомів натрію атомами літію майже не впливає на ( $E_a$ ) ( $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 - 0,28 \text{ eV}$ ,  $\text{Na}_{3,9}\text{Li}_{0,1}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 - 0,27 \text{ eV}$ ), в той час, як заміщення на атоми калію призводить до підвищення  $E_a$  до  $0,31 \text{ eV}$  для  $\text{Na}_{3,9}\text{K}_{0,1}\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Слід відмітити, що значення енергії активації для літійвмісного зразку, одержаного після гомогенізації вихідних компонентів при температурі  $1000^\circ\text{C}$  і його різкого охолодження становить  $0,16 \text{ eV}$ , що є дещо нижчим для відповідного зразку, відпаленого при  $650^\circ\text{C}$ . Таким чином, результати вказують, що відпалювання гомогенних склокерамік дозволяє одержувати матеріали з підвищеною питомою провідністю.

## Висновки

Методом розплавного синтезу одержано склокераміки складу  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $x = 0$  чи 0.05 для  $\text{M}^I - \text{Li}$  та  $\text{K}$ , відпал яких при температурі  $650^\circ\text{C}$  призводить до кристалізації монофазних фосфатів складу  $\text{Na}_{4-x}\text{M}^I_x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , що належать до орторомбічної сингонії (пр. гр.  $Pn2_1a$ ). Розрахунок параметрів комірки для яких вказує на реалізацію часткового заміщення атомів натрію атомами калію чи літію. Присутність  $\text{PO}_4$  та  $\text{P}_2\text{O}_7$  типів аніону підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Показано, що введення атомів літію до складу склокерамік сприяє підвищенню питомої провідності без суттєвого впливу на значення енергії активації.

## Подяка

Автори вдячні Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку (проект 0122U001959).

**Струтинська Н.Ю.** – д.х.н., старший дослідник, доцент хімічного факультету;  
**Титов Ю.О.** – д.х.н., с.н.с., провідний науковий співробітник хімічного факультету;  
**Кузьмін Р.М.** – провідний інженер хімічного факультету;  
**Слободяник М.С.** – Член-кореспондент НАН України, д.х.н, головний науковий співробітник хімічного факультету.



- [1] J. Kim, D.H. Seo, H. Kim, I. Park, J.K. Yoo, S.K. Jung, Y.U. Park, W.A. Goddard III, K. Kang, *Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO<sub>4</sub> as a highperformance electrode for Na-ion batteries*, Energy Environ. Sci., 8, 540 (2015); <https://doi.org/10.1039/c4ee03215b>.
- [2] S.M. Oh, S.T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.K. Sun, *Reversible NaFePO<sub>4</sub> electrode for sodium secondary batteries*, Electrochem. Commun. 22, 149 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.06.014>.
- [3] W. Tang, X. Song, Y. Du, C. Peng, M. Lin, S. Xi, B. Tian, J. Zheng, Y. Wu, F. Pan, K. P. Loh, *High-performance NaFePO<sub>4</sub> formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries*. J. Mater. Chem. A 4, 4882 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6TA01111J>.
- [4] A. Gutierrez, S. Kim, T.T. Fister, C.S. Johnson, *Microwave-Assisted Synthesis of NaCoPO<sub>4</sub> Red-Phase and Initial Characterization as High Voltage Cathode for Sodium-Ion Batteries*. ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 4391 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14341>.
- [5] V. Priyanka, G. Savithiri, R. Subadevi, M. Sivakumar, *An emerging electrochemically active maricite NaMnPO<sub>4</sub> as cathode material at elevated temperature for sodium-ion batteries*. Appl. Nanosci., 10, 3945 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01506-8>.
- [6] X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, S. Huang, Y. Yu, *Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: An advanced cathode for sodium-ion batteries*. Nanoscale, 11, 2556 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8NR09391A>.
- [7] S.K. Pal, R. Thirupathi, S. Chakrabarty, S. Omar, *Improving the Electrochemical Performance of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathode in Na-Ion Batteries by Si-Doping*, ACS Appl. Energy Mater. 3, 12054 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02188>.
- [8] Y. Niu, Y. Zhang, M. Xu, *A review on pyrophosphate framework cathode materials for sodium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A, 7, 15006 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9TA04274A>.
- [9] P. Barpanda, J. Lu, T. Ye, M. Kajiyama, S.-C. Chung, N. Yabuuchi, S. Komaba, A. Yamada, *A layer-structured Na<sub>2</sub>CoP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries*, RSC Adv., 3, 3857 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3RA23026K>.
- [10] A. Gezović, M. J. Vujković, M. Milović, V. Grudić, R. Dominko, S. Mentus, *Recent developments of Na<sub>4</sub>M<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook*, Energy Storage Materials, 37, 243 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>.
- [11] M. Nose, H. Nakayama, K. Nobuhara, H. Yamaguchi, S. Nakanishi, H. Iba, *Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: A novel storage material for sodium-ion batteries*, J. Power Sour., 234, 175 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.162>.
- [12] M. Nose, K. Nobuhara, S. Shiotani, H. Nakayama, S. Nakanishia, H.Ibaa, *Electrochemical Li<sup>+</sup> insertion capabilities of Na<sub>4-x</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and its application to novel hybrid-ion batteries*, RSC Adv., 4, 9044 (2014); <https://doi.org/10.1039/C3RA45836A>.
- [13] F. Yang, Q. Liu, W. Xie, P. Xie, J. Shang, X. Shu, *High-Content Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Based Composite Solid Electrolyte with Poly(ionic liquid) Binder*, Polymers (Basel). 14(7), 1274 (2022); <https://doi.org/10.3390/polym14071274>.
- [14] L. Gao, R. Zhao, S. Han, S. Li, R. Zou, Y. Zhao, *Antiperovskite Ionic Conductor Layer for Stabilizing the Interface of NASICON Solid Electrolyte Against Li Metal in All-Solid-State Batteries*. Batter. Supercaps. 4, 1491(2021); <https://doi.org/10.1002/batt.202100123>.
- [15] H. Raj, T. Fabre, M. Lachal, A. Neveu, J. Jean, M. C. Steil, R.Bouchet, V. Pralong, *Stabilizing the NASICON Solid Electrolyte in an Inert Atmosphere as a Function of Physical Properties and Sintering Conditions for Solid-State Battery Fabrication*. ACS Applied Energy Materials, 6(3), 1197 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02464>.
- [16] Y. Zheng, Y. Yao, J. Ou, M. Li, D. Luo, H. Dou, Z. Li, K. Amine, A. Yu, Z. Chen, *A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures*. Chem. Soc. Rev. 49, 8790 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0CS00305K>.
- [17] F. Sanz, C. Parada, J.M. Rojo, C. Ruíz-Valero, *Synthesis, structural characterization, magnetic properties, and ionic conductivity of Na<sub>4</sub>M<sup>II</sup><sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (M<sup>II</sup> = Mn, Co, Ni)*, Chem. Mater., 13 1334 (2001); <https://doi.org/10.1021/cm001210d>.
- [18] F. Sanz, C. Parada, U. Amador, M.A. Monge, C. Ruíz-Valero, *Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a new sodium cobalt phosphate containing a three-dimensional system of large intersecting tunnels*, J. Solid State Chem., 123, 129 (1996); <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0161>.
- [19] S.M. Wood, C. Eames, E. Kendrick, M.S. Islam, *Sodium Ion Diffusion and Voltage Trends in Phosphates Na<sub>4</sub>M<sup>II</sup><sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (M = Fe, Mn, Co, Ni) for Possible High-Rate Cathodes*, J. Phys. Chem. C., 119, 15935 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04648>.
- [20] H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, M. Nose, H. Nakayama, S. Nakanishi, H. Iba, Y. Ikuhara, *Crystal and electronic structure changes during the charge- discharge process of Na<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, J. Power Sources., 326, 220 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.006>.
- [21] H. Zhang, I. Hasa, D. Buchholz, B. Qin, D. Geiger, S. Jeong, U. Kaiser, S. Passerini, *Exploring the Ni redox activity in polyanionic compounds as conceivable high potential cathodes for Na rechargeable batteries*, NPG Asia Mater., 9, e370 (2017); <https://doi.org/10.1038/am.2017.41>.

- [22] H. Kim, G. Yoon, I. Park, K.Y. Park, B. Lee, J. Kim, Y.U. Park, S.K. Jung, H.D. Lim, D. Ahn, S. Lee, K. Kang, *Anomalous Jahn-Teller behavior in a manganese-based mixed-phosphate cathode for sodium ion batteries*, Energy Environ. Sci. 8, 3325 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5ee01876e>.
- [23] X. Ma, X. Wu, P. Shen, *Rational Design of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  Nanoparticles Embedded in Graphene: Toward Fast Sodium Storage Through the Pseudocapacitive Effect*, ACS Appl. Energy Mater., 1, 6268 (2018); <https://doi.org/10.1021/ac-saem.8b01275>.
- [24] H. Kim, I. Park, D.H. Seo, S. Lee, S.W. Kim, W.J. Kwon, Y.U. Park, C.S. Kim, S. Jeon, K. Kang, *New Iron-Based Mixed-Polyanion Cathodes for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries: Combined First Principles Calculations and Experimental Study*, J. Am. Chem. Soc. 134, 10369 (2012); <https://doi.org/10.1021/ja3038646>.
- [25] H. Kim, I. Park, S. Lee, H. Kim, K.Y. Park, Y.U. Park, H. Kim, J. Kim, H.D. Lim, W.S. Yoon, K. Kang, *Understanding the electrochemical mechanism of the new iron-based mixed-phosphate  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  in a Na rechargeable battery*, Chem. Mater., 25, 3614 (2013); <https://doi.org/10.1021/cm4013816>.
- [26] J.Y. Jang, H. Kim, Y. Lee, K.T. Lee, K. Kang, N.S. Choi, *Cyclic carbonate based- electrolytes enhancing the electrochemical performance of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  cathodes for sodium-ion batteries*, Electrochem. Commun., 44, 74 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.05.003>.
- [27] N.V. Kosova, A.A. Shindrov, *Effect of Mixed  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ -ion Electrolyte on electro-chemical performance of  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  in hybrid batteries*, Batteries, 5, 39 (2019); <https://doi.org/10.3390/batteries5020039>.
- [28] A.J. Fernández-Ropero, M. Zarrabeitia, M. Reynaud, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, *Toward Safe and Sustainable Batteries:  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$  as a Low-Cost Cathode for Rechargeable Aqueous Na-Ion Batteries*, J. Phys. Chem. C., 122, 133 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09803>.
- [29] M.H. Lee, S.J. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K.Y. Park, W.M. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee, K. Kang, *Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery*, Mater. Today. 29, 26 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.004>.
- [30] A.R. West, Solid State Chemistry and Its Applications (Wiley, Hoboken, 1984).
- [31] D.C. Sinclair, A.R. West, *Electrical properties of a  $\text{LiTaO}_3$  single crystal*, Phys. Rev. B Condens. Matter. 39(18), 13486 (1986); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.13486>.
- [32] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications (Wiley, Hoboken, New Jersey, 2005).

N.Yu. Strutynska, R.M. Kuzmin, Y.A. Titov, M.S. Slobodyanik

## Synthesis and Ionic Conductivity of Glass ceramics with General Composition $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$ ( $x = 0$ or $0.05$ , $\text{M}^I - \text{Li, K}$ )

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine, [n.strutynska@knu.ua](mailto:n.strutynska@knu.ua)

Glass ceramic samples with general composition:  $(2-x)\text{Na}_2\text{O} : x\text{M}^I_2\text{O} : 3\text{CoO} : 2\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x = 0$  or  $0.05$ ,  $\text{M}^I - \text{Li, K}$ ) were synthesized by melt method with subsequent annealing of homogeneous glass at a temperature of  $650^\circ\text{C}$ . According to powder X-ray diffraction data, monophasic phosphates with the general composition  $\text{Na}_{4-x}\text{M}^I_x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  which belong to the orthorhombic system (space group  $Pn2_1a$ ) were obtained. The calculated cell parameters of prepared phosphates correlate with the size of the substituted alkali metal atom. The FTIR spectroscopy data confirm the presence of two anion types ( $\text{PO}_4$  and  $\text{P}_2\text{O}_7$ ) in the structure of crystalline phosphates. The ionic conductivity properties of the synthesized samples were investigated using impedance spectroscopy method. Analysis of results showed an increase of specific conductivity at the partial substitution of sodium atoms ( $0.1 \text{ Na} \rightarrow 0.1 \text{ Li}$ ) in an initial structure  $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ . The obtained results can be in future used in the preparation of solid electrolytes for sodium-ion batteries based on substituted glass ceramics with the composition  $\text{Na}_{4-x}\text{M}^I_x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  with improved ion-conducting characteristics.

**Keywords:** complex phosphates, glass ceramics, ion conductivity, FTIR spectroscopy.