

Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos in situ stebėjimas $\text{Na}_3\text{VTi}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ stiklo kristalizacijos metu

Crystallization of $\text{Na}_3\text{VTi}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ glass: In situ observation of the function of distribution of relaxation times

Edvardas Kazakevičius¹, Algimantas Kežionis¹, M. Nowagiel², T. Płociński³, T.K. Pietrzak²

¹ Vilniaus Universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

² Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, PL-00-662 Warsaw, Poland

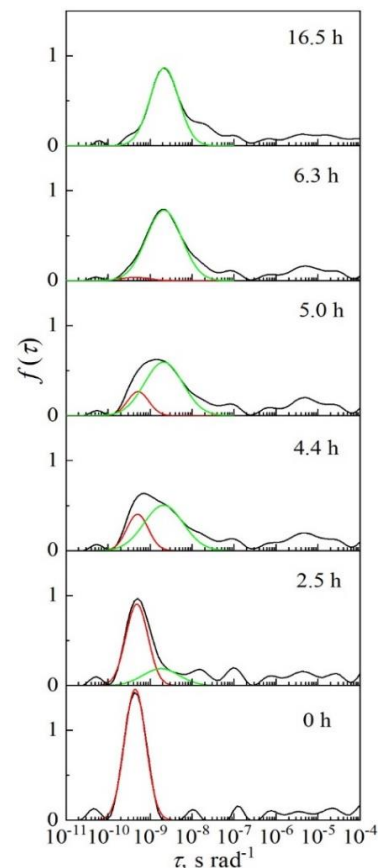
³ Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, PL-02-507 Warsaw, Poland

edvardas.kazakevicius@ff.vu.lt

NASICON tipo ($\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, kur $M = \text{V}, \text{Ti}, \text{Fe}$) mišrūs joniniai-elektroniniai laidininkai yra laikomi perspektyviais Na-jonų baterijų katodams gaminti [1–3]. Siekiant padidinti šių junginių elektrinį laidumą, buvo pasiūlyta jų stiklo fazės terminė kristalizacija [4, 5]. Optimalių terminio apdorojimo sąlygų nustatymas yra gana daug laiko užimantis procesas, todėl norint jį supaprastinti, gali būti naudojamas įvairių nanokristalizacijos proceso ypatybių in situ stebėjimas. Tokį stebėjimą galima atlikti pilnutinės elektrinės varžos spektroskopijos pagalba, t. y. stebint pilnutinės varžos $\tilde{Z}(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$ spektro kitimą kristalizacijos proceso metu. Kad atskirti keletą elektrinių krūvininkų relaksacijos procesų, gauti spektrai yra analizuojami įvairiais metodais. Analizei gali būti naudojamas gerai žinomas ekvivalentinių grandinių metodas, tačiau kai kuriais atvejais apskaičiuojamus vadinamąją relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkciją (DRT, $f(\tau)$) gaunama geresnė skiriamoji geba. Būtent šiame darbe buvo naudojamas DRT metodas, kuris pilnutinės varžos spektrą nusako kaip elementų su individualiomis relaksacijos trukmėmis sumą.

Taigi in situ buvo stebimas $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ stiklo plėtimosi pilnutinės varžos spektro kitimas, termiškai apdorojant bandinį virsmo temperatūros ($T_g = 740 \text{ K}$) aplinkoje. Spektuose buvo stebimi keli krūvininkų relaksacijos procesai, o jų analizei panaudotas DRT metodas. Vienintelė vidutinio pločio DRT varpo formos smailė buvo stebėta tyrimo pradžioje, ir tai reiškė vienintelį relaksacijos procesą pradinėje stiklinėje fazėje (1 pav.). Kristalizacijos metu, smailė slinkosi ilgesnės relaksacijos trukmės τ kryptimi, plėtėsi ir suskilo į dvi smailes. Taip pat trumpesnės τ srityje atsirado ir trečioji platesnė smailė. Po 7 valandų dviguba smailė susijungė į varpo formos kreivę ir buvo laikoma, kad yra pasiekta kristalinė fazė. Gauta DRT raida per 7 valandas buvo aproksimuojama dviem Gauso varpais (1 pav.). Stiklinės ir kristalinės fazių mišinio sudėties laikinė priklausomybė buvo nustatyta pagal minėtų Gauso kreivių parametrus. Trečioji smailė buvo priskirta relaksacijos procesui tarpkristalitinėse erdmėse [6].

Reikšminiai žodžiai: pilnutinė varža, relaksacijos trukmė, kristalizacija.



1 pav. DRT funkcijos raida terminio apdorojimo metu. Stiklo ir kristalinės fazės aproksimacijos Gauso varpais yra parodytos atitinkamai raudonai ir žaliai.

Literatūra

- [1] I.L. Matts, S. Dacek, T.K. Pietrzak, R. Malik, G. Ceder, Chem. Mater. **27**, 6008 (2015).
- [2] R.A. Shakoore, D.-H. Seo, H. Kim, Y.-U. Park, J. Kim, S.-W. Kim, H. Gwon, S. Lee, K. Kang, J. Mater. Chem. **22**, 20535 (2012).
- [3] T.K. Pietrzak, P.E. Kruk-Fura, P.J. Mikołajczuk, J.E. Garbarczyk, Int J Appl Glass Sci. **11**, 87 (2020).
- [4] T.K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk, Nanomaterials **11**, 1321 (2021).
- [5] T.K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, P.P. Michalski, A. Kaleta, J.E. Garbarczyk, Materials Science and Engineering: B. **213**, 140 (2016).
- [6] E. Kazakevičius, A. Kežionis, M. Nowagiel, T. Płociński, T.K. Pietrzak, J. Power Sources **580**, 233409 (2023).