

8. Тимухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П. // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. Быков А.А., Зінченко В.Ф., Тимухін Е.В. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 16—19.
10. Давидович Р.Л. // Журн. координац. химии. -1998. -**24**, № 11. С. 803—821.
11. Миролюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Челядин В.Л. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2009. -**10**, № 4. -С. 848—856.
12. Тимухін Е.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
13. Dorenbos J.P. // J. Luminescence. -2003. -**104**. -Р. 239—260.
14. Zong Y., Fujita K., Akamatsu H. et al. // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -Р. 168—172.
15. Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефреюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 23.07.2010

УДК 546.882'654:544.022

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, А.Г. Білоус

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НАТРІЙВМІСНИХ НІОБАТІВ ЛІТІУ–ЛАНТАНУ

Отримано тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію в зразках має місце часткове розупорядкування структури. Йонна провідність при заміщенні йонів літію йонами натрію проходить через максимум. У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії йонів літію. Методом ЯМР ^7Li встановлено існування в структурі дослідженої системи йонів літію з різною мобільністю.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму завдяки їх високій провідності [1]. Високою провідністю по йонах Li^+ характеризуються системи зі структурою дефектного перовскиту: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [2—5], а також — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у їх структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирима прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР) [2—7].

Раніше [3, 5] було показано, що однією з основних причин зниження величини йонної провідності (σ) в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця — “пляшкового горла”, що утворене 4 прилеглими кисневими октаедрами). Розмір структурного каналу значною мірою залежить від радіуса йонів А — підґратки перовскиту. В роботах [9—12] було показано, що

часткове або повне заміщення йонів La^{+3} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$ Å) та (або) Li^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$ Å) у перовскитах йонами більшого радіусу — Sr^{+2} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$ Å) сприяє йонній провідності даних матеріалів.

При заміщенні йонів Li^+ йонами Na^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 1.02$ Å) у системі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ зі структурою дефектного перовскиту одержані цікаві результати [13—18]. Встановлено, що в даній системі при $y > 0.2$ механізм провідності має перколяційне обмеження — різке зменшення провідності при вказаній концентрації через блокування шляхів міграції літію йонами натрію. Методами нейтронної графії та ЯМР-спектроскопії було показано зміщення йонів Li^+ до центрів граней елементарної комірки і локалізацію йонів Na^+ і La^{+3} в А-положеннях [15, 16] та встановлено існування йонів літію з різною мобільністю [17, 18]. Подібні дослідження для ніобатів не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження структурних особливостей та йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$,

0.43, 0.46, 0.48, 0.5) проводили методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували La_2O_3 марки LO-1, Nb_2O_5 ос.ч., Li_2CO_3 ос.ч., Na_2CO_3 ос.ч. Методика синтезу детально описана в роботах [7, 8]. Зразки пресували в таблетки і обпалювали при температурі 970 К протягом 4 год (для запобігання втрат лужних елементів при температурній обробці, що було досліджено в [8]); далі, після помелу, обпалювали при 1320 К протягом 2 год. Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані у вибромліні в середовищі етанолу і висушені зразки в якості пластифікатора вводився 5 %-й водний розчин ПВС. Спресовані зразки ($d = 14$ мм; $P = 80$ МПа/см) спікаються при температурах 1470—1550 К протягом 2 год.

Визначення фазового складу отриманих продуктів проводили методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Параметри елементарної комірки визначали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда, використовуючи рентгенівські дані. Як базове наближення застосовували координати в структурі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Для вимірювання електрофізичних властивостей брали зразки діаметром 12 мм, товщиною 1 мм. В якості електродів використовували напилену електронно-променевим методом платину (0.5 мкм). Для проведення імпедансних досліджень у діапазоні 100 Гц—1 МГц використовували аналізатор імпедансу 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer (Solatron Analytical). Визначення електричної еквівалентної схеми і значень її компонентів проводили за допомогою комп'ютерної програми Frequency Responce Analyser 4.7. Спектри ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^7Li записані на спектрометрі AVANCE 400 (Брукер, Німеччина) на частотах 155.51 і 105.84 МГц. Хімічний зсув резонуючих ліній наведено щодо сигналів $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+\text{Cl}^-$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Розрахунки структурних параметрів всіх досліджуваних матеріалів даної системи твердих розчинів $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$, проведені з допомогою повнопрофільного аналізу Рітвельда, показали, що зі збільшенням у відбувається зростання параметрів та об'єму елементарної комірки (рис. 1). Це проходить у відповідності з правилом Vegard через заміщення йонів літію йонами натрію, які мають більший йонний радіус.

Відомо, що в подібних системах концентраці-

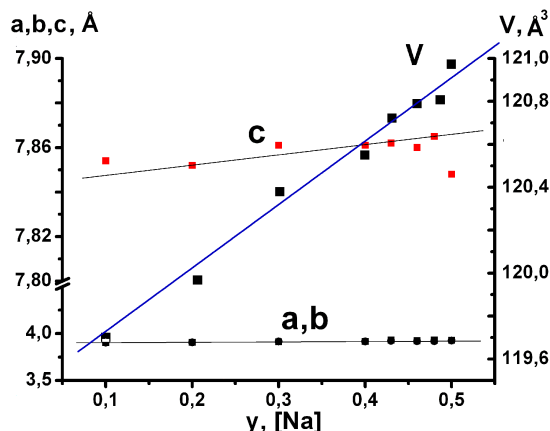


Рис. 1. Залежність об'єму та параметрів елементарної комірки системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ від концентрації натрію (y).

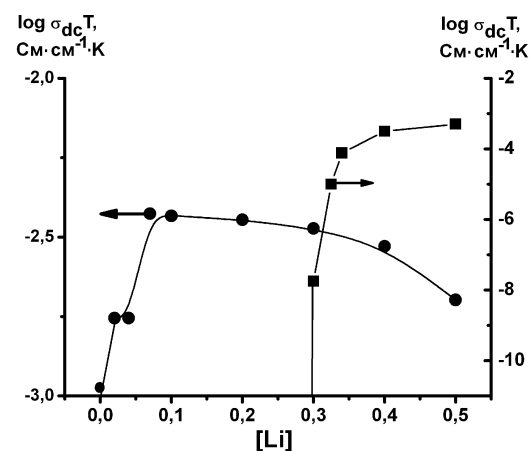


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності в залежності від концентрації літію [Li] в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ (●) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_6$ (◻).

йна залежність літєвої провідності проходить через максимум [3, 5]. На рис. 2 представлені одержані на основі імпедансних даних концентраційні залежності сумарної йонної (в об'ємі та на границі зерен) провідності для твердих розчинів $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$. При заміщенні літію на натрій у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ значення йонної провідності (σ) при 290 К зростало від $6.85 \cdot 10^{-6}$ до $1.28 \cdot 10^{-5}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $y = 0$ і 0.43 відповідно. Подальше збільшення вмісту натрію ($y > 0.43$) приводило до різкого зниження величини σ . Ми вважаємо, що однією з причин цього є збільшення розмірів каналів міграції і відповідно зменшення енергії активації. З іншого боку, збільшення концентрації Na приводить до зменшення кон-

центрації носіїв заряду (літію), і, отже, до зниження провідності. У результаті цих двох конкуруючих ефектів величина літєвої провідності зі збільшенням у проходить через максимум.

Зразки $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ з низьким значенням вмісту натрію ($y < 0.2$) мають провідність близько 10^{-3} См/см при 300 К (рис. 2). Вражаючим результатом є різке зменшення провідності при кімнатній температурі до 10^{-8} См/см для зразка з $y=0.2$. При подальшому збільшенні вмісту натрію провідність при кімнатній температурі була менше 10^{-10} См/см, що було експериментальною межею в даній роботі.

Оскільки у досліджуваній системі є йони літію з різним ближнім оточенням (позиції літію в площинах $z = 0$ і $1/2$), то провідність літію у цих площинах, очевидно, повинна відрізнятися, що можна виявити з допомогою ЯМР-досліджень. Спектри ^7Li ЯМР-зразків системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, отримані при обертанні зразка навколо “магічного” кута, підтверджують це припущення. Оскільки ядерний спіні ^7Li $I = 3/2$, спектри формуються центральним ($-1/2, 1/2$) і двома сателітними ($1/2, 3/2$) і ($-1/2, -3/2$) переходами. Ці переходи модулюються розміщеними на однакових відстанях смугами. ЯМР-спектр більш мобільного літію формується більш інтенсивною центральною лінією, а менш мобільного літію — сателітними переходами. З рис. 3, а видно, що із зростанням у інтенсивність переходів, пов’язаних з локалізованим рухом йонів літію, зменшується. Це вказує на збільшення частки більш мобільного літію у збагачених натрієм зразках. Дані відносно системи титанатів літію–лантану (рис. 3, б) свідчать про відмінність від системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, яка полягає в тому, що для зразків з більшим вмістом Li кількість мобільних йонів Li максимальна, а інтенсивність сателітних переходів мінімальна. З ростом вмісту натрію інтенсивність переходів, пов’язаних з локалізованими лужними йонами, зростає. Цей факт дозволяє припустити, що при збільшенні у в твердих розчинах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

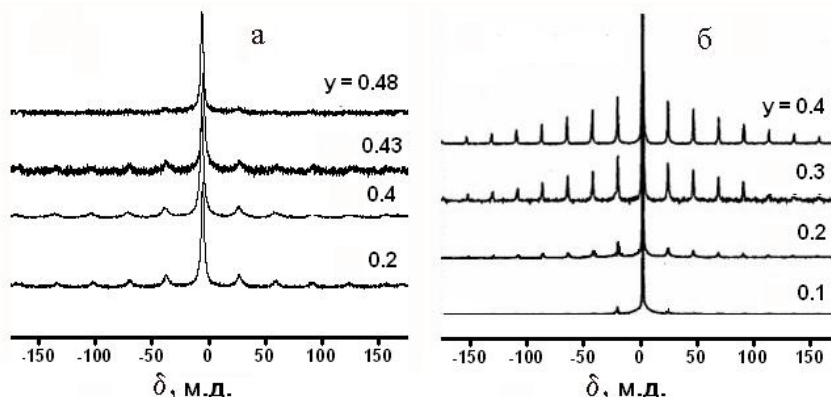


Рис. 3. ЯМР-спектри ^7Li при обертанні зразка навколо “магічного” кута в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (а) та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_6$ (б).

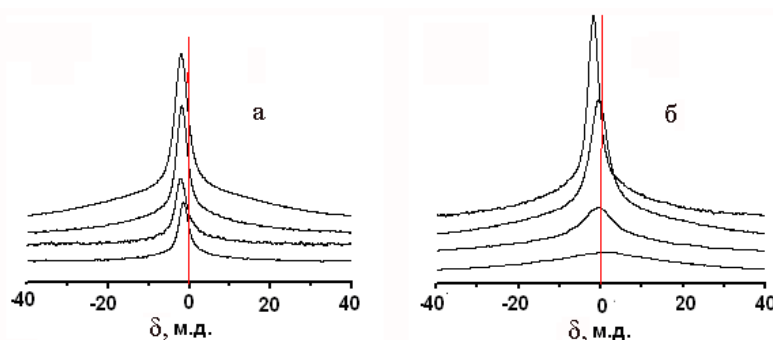


Рис. 4. Спектри ЯМР ^7Li системи $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$: залежності хімічного зсуву δ при різних у, $T=350$ К (а) і різних температурах, $y=0.3$ (б).

літій займає одні й ті ж структурні позиції, а змінюється лише кількість мобільних йонів Li^+ .

Були одержані спектри ЯМР на ядрах ^7Li зразків у системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ у залежності від температури (рис. 4, а, $T=350$ К) і концентрації натрію (рис. 4, б). Зміщення хімічного зсуву ліній (δ) в область сильного поля при збільшенні у вказує на посилення дії результуючого поля йонів ближнього оточення, тобто на більшу екранованість ядер літію. Також при зростанні температури спостерігається звуження ліній, що вказує на збільшення частки більш мобільного літію.

Результати досліджень йонної провідності в системах $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ показали, що високі значення σ (10^{-3} – 10^{-4} См·см $^{-1}$ при 300 К) вказаних матеріалів пояснюються особливостями кристалічної структури дефектного перовскиту — наявністю вакансій та структурних каналів міграції мобільних йонів літію. Одними з кристалохімічних відмінностей структури титанатів і ніобатів є значно більша кількість вакансій та їх впорядкування у випадку Nb-систем. Вказані

відмінності спричиняють різну природу йонного транспорту в досліджуваних системах. Відсутність перколяційного обмеження провідності в ніобатах можна пояснити присутністю в кристалічній ґратці даних систем повністю вакантних шарів, вільних від блокуючих йонний транспорт йонів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у роботі показано, що у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні утворюються тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту. Присутність у досліджуваній системі йонів літію з різною мобільністю може бути пов'язано з наявністю в даній системі нееквівалентних кристаліграфічних площин. У концентраційному діапазоні до $y=0.43$ спостерігається ріст йонної провідності, який пояснюється збільшенням розмірів каналів міграції та зниженням енергії активації йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, на відміну від $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, не спостерігається перколяційний механізм провідності, що можна пояснити присутністю в кристалічній ґратці ніобатів повністю вакантних шарів, вільних від блокуючих йонний транспорт йонів лантану.

РЕЗЮМЕ. Получены твердые растворы со структурой дефектного перовскита в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, что при увеличении содержания натрия в образцах происходит частичное разупорядочение структуры. Перколяционный механизм диффузии ионов лития в системе $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ не наблюдается. Ионная проводимость при замещении ионов лития ионами натрия проходит через максимум.

SUMMARY. The solid solutions have received in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ at $0 < y \leq 0.5$ with the structure defective perovskite. It is shown that increasing the sodium content in the samples is partially disordered structure. Percolation mechanism of diffusion of lithium ions in the system $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$

is not observed. Ionic conductivity of the substitution of lithium ions with sodium ions pass through a maximum.

1. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.
2. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Неорган. материалы. -1987. -**23**. -С. 470—472.
3. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -**32**, № 2. -С. 283—286.
4. Sanz J., Alonso J.A., Varez A. et al. // Scientific highlights Chemistry and structure. -P. 34—35.
5. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
6. Белоус А.Г., Новосадова Е.Б., Дидух И.Р. и др. Ионные расплавы и электролиты. -1986. -№ 4. -С. 68—73.
7. Bohnke O. // Solid State Ionics. -2008. -**179**. -P. 9—15.
8. Вест А. Химия твердого тела: Пер. с англ. -М.: Мир, 1988. -С. 440—441.
9. Itoh M., Inaguma Y., Jung W. et al. // Solid State Ionics. -1995. -**70/71**. -P. 203—207.
10. Thangadura V.I., Shukla A.K., Gopalakrishn J. // Chem. Mater. -1999. -**11**. -P. 835—839.
11. Watanabe H, Kuwano J. // J. Power Sourc. -1997. -**68**. -P. 421—426.
12. Gavrilenko O.N., Belous A.G., Kovalenko L.L., Pashkova Ye.V. // Materials and Manufacturing Processes. -2008. -**23**. -P. 607—610.
13. Rivera A., Leon C., Santamaria J. et al. // Chem. Mater. -2002. -**14**, № 12. -P. 5148—5152.
14. Sanz J., Alonso J., Varez A. et al. // The Institute Laue-Langevin. Annual Report. -2002. -P. 34—35.
15. Sanz J., Rivera A., Leon C. et al. // Mater. Res. Soc. Proc. -2003. -**756**. -P. EE2.31—EE2.36.
16. Herrero C., Varez A., Rivera A. et al. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 8. -P. 3262—3268.
17. Sanjuan M., Laguna M., Belous A., V'yunov O. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 23. -P. 5862—5866.
18. Jimene R., Rivera A., Varez A., Sanz J. // Solid State Ionics. -2009. -**180**, № 26. -P. 1362—1371.
19. Nalbandyan V.B., Shukaev I.A. // Zhurn. Neorg. Khim. -1989. -**34**. -P. 793—795.